



Luís Alberto Rodrigues Casquilho

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Preparação de nanofibras de carbono dopadas para utilização como catalisadores em electroxidação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor. José Rodriguez-Mirasol, E.T.S.I.I., U. de Málaga
Co-orientador: Doutor. Raul Berenguer Betrián, E.T.S.I.I., U. de Málaga
Co-orientadora: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos,
FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca
Arguente: Prof. Doutor Tomás Cordero Alcántara
Vogal(ais): Prof. Doutor José Rodriguez-Mirasol
Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2013

Luís Alberto Rodrigues Casquilho

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Preparação de nanofibras de carbono
dopadas para utilização como
catalisadores em electrooxidação**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor. José Rodriguez-Mirasol, E.T.S.I.I., U. de Málaga
Co-orientador: Doutor. Raul Berenguer Betrián, E.T.S.I.I., U. de Málaga
Co-orientadora: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos,
FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca
Arguente: Prof. Doutor Tomás Cordero Alcántara
Vogal(ais): Prof. Doutor José Rodriguez-Mirasol
Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Setembro de 2013

Preparação de sub-micro fibras de carbono dopadas para utilização como catalisadores em electrooxidação

Copyright © Luís Alberto Rodrigues Casquilho, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Dr. Raúl Berenguer Betrián, pela orientação nesta dissertação, pelo apoio e pelos conhecimentos transmitidos.

Raúl, a ti te debo toda mi gratitud por la disponibilidad, tiempo y la infinita paciencia que tuviste conmigo, por todas las dudas y detalles más insignificantes. A ti, muchas gracias por todo.

Em igual importância, agradeço ao Dr. José Rodríguez-Mirasol pela oportunidade de realizar este trabalho. Aos meus colegas da Universidad de Málaga, à María José, Elisa Muñoz, Francisco Mateus, Aurora Gallardo, Dr. Tomás Cordero, Dra. Maria Olga Perez, Juan, Elisa, Paul e Daniel, por todo o apoio e simpatia durante a parte prática desta dissertação. *A todos, muchas gracias.*

À minha co-orientadora, Dr.^a Isabel Fonseca, pela simpatia e disponibilidade demonstrada ao longo desta dissertação, pelos conhecimentos transmitidos antes e durante a realização desta dissertação.

À minha co-orientadora, Dr.^a Inês Matos, pela simpatia e pela disponibilidade nas correcções desta dissertação.

Ao programa de mobilidade ERASMUS, por ter disponibilizado a oportunidade de realizar a componente experimental desta tese na Universidad de Málaga e de conhecer mais da cultura e linguagem espanhola.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, por me ter permitido a realização deste mestrado integrado.

À todos os meus colegas da FCT/UNL, em especial aos meus colegas de Engenharia Química e Bioquímica, por me terem acompanhado nestes seis anos magníficos que agora terminam.

A todos os meus amigos, que sempre me motivaram e apoiaram antes e durante este percurso académico.

Por último, dedico esta tese, à minha namorada e aos meus pais, pois o vosso apoio foi fundamental para a conclusão desta dissertação. À Marilúcia Gomes, a minha namorada, pelo apoio e pelo suporte emocional. Aos meus Pais, José e Ana Casquilho, pelos valores transmitidos, o investimento na minha formação e por todo o apoio. Ao meu irmão Zé Miguel, o papel do irmão mais novo. Aos meus avós, que sempre me incentivaram.

A todos vocês, MUITO OBRIGADO.

RESUMO

Este trabalho consistiu em duas fases experimentais. Na primeira fase, foram preparadas, pela técnica de electrofiação, sub-micro fibras de carbono activadas, partindo de lenhina, subproduto da indústria do papel, como precursor de carbono e ácido fosfórico como agente activante. Foram preparadas também sub-micro fibras de carbono com ácido fosfórico dopadas com zircónio pela mesma técnica, incorporando o precursor de zircónio na solução de lenhina e ácido fosfórico.

As amostras preparadas foram caracterizadas por adsorção-dessorção de azoto e por adsorção de dióxido de carbono, por microscopia electrónica de varrimento e dessorção a temperatura programada. Apenas a amostra carbonizada a altas temperaturas foi analisada por espectroscopia fotoelectrónica de raios-X.

As fibras carbonizadas a 500 °C apresentaram uma estrutura porosa muito pouco desenvolvida, evidenciando apenas ultramicroporosidade. As fibras não dopadas possuem uma área ultramicroporosa de 391,9 m²/g, enquanto que as fibras dopadas têm áreas próximas de 280 m²/g. As fibras carbonizadas a 900 °C, revelaram uma estrutura microporosa bem desenvolvida, com uma área aparente de 2354 m²/g. A presença de grupos fosfato na composição das fibras conferiu-lhes resistência à oxidação.

Na segunda fase do trabalho, foi realizado um estudo da oxidação por via electroquímica de fenol em meio ácido e meio básico, com e sem fibras, tendo-se obtido como produtos de reacção benzoquinona e hidroquinona. Para este estudo seleccionou-se a fibra com área específica mais elevada. Observou-se que mesmo na ausência de catalisador deu-se a oxidação do fenol e que a quantidade de catalisador usada deve ser optimizada de modo a obterem-se maiores concentrações.

ABSTRACT

Carbon sub-micro fibers activated with phosphoric acid were prepared from lignin, a byproduct from the papermaking industry, by using the electrospinning technique. After this, activated carbon sub-micro fibers doped with zirconium were also prepared by electrospinning of the appropriate precursors.

The prepared samples were characterized by nitrogen adsorption-desorption and adsorption of carbon dioxide, by scanning electron microscopy and temperature programmed desorption. Only the sample carbonized at high temperature was evaluated by photoelectron spectroscopy X-rays.

The fibers carbonized at 500 ° C have a poorly developed porous structure, showing only narrow microporosity. The fibers without zirconium revealed a narrow micropore area of 391.9 m²/g, while the doped fibers have areas of 280 m²/g approximately. The fibers carbonized at 900 ° C showed a well-developed microporous structure, with a BET surface area of 2354.9 m²/g. The presence of phosphate groups in the composition of the fibers increases its oxidation resistance.

Then, the electrochemical oxidation of phenol in acidic and basic media was carried out with presence or absence of the fibers. The oxidation products are benzoquinone and hydroquinone. For this study it was selected the carbon fiber with the highest surface area. It was observed that even in the absence of the fibers the phenol was oxidized and that the amount of the catalyst must be optimized in order to obtain higher conversions.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	I
Resumo	III
Abstract	V
Índice	VII
Índice de Figuras	IX
Índice de Tabelas	XI
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos.....	XIII
1. Introdução.....	1
2. Estudo Bibliográfico.....	3
2.1. Catálise e Catalisadores.....	3
2.2. Carvões Activados	4
2.3. Sub-micro fibras de Carbono.....	6
2.4. Electrofiação.....	8
2.4.1. Configuração Axial.....	8
2.4.2. Configuração Coaxial.....	11
2.5. Nanotubos de carbono dopados.....	13
2.6. Lenhina	13
2.7. Oxidação Electroquímica.....	15
2.8. Técnicas de Caracterização	19
2.8.1. Adsorção de Gases	19
2.8.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	24
2.8.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X (XPS).....	25
2.8.4. Dessorção a Temperatura Programada (DTP).....	26
3. Metodologia Experimental.....	27
3.1. Fibras de Lenhina:H ₃ PO ₄	27
3.1.1. Electrofiação.....	27
3.1.2. Estabilização Térmica e Carbonização.....	29
3.1.3. Lavagem	31
3.2. Fibras de Lenhina:H ₃ PO ₄ dopadas com Zircónio	31
3.3. Técnicas de Caracterização	33
3.3.1. Adsorção de Gases	33
3.3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	34
3.3.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X (XPS).....	34

3.3.4.	Dessorção a Temperatura Programada (TPD).....	34
3.4.	Oxidação Electroquímica.....	35
4.	Resultados e Discussão	45
4.1.	Estabilização Térmica e Carbonização	45
4.1.	Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	46
4.2.	Adsorção de Gases	47
4.3.	Dessorção a Temperatura Programada (DTP).....	50
4.4.	Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X (XPS).....	51
4.5.	Oxidação Electroquímica.....	54
4.5.1.	Meio Ácido – H_2SO_4 1M.....	54
4.5.2.	Meio Básico – NaOH 1M	56
5.	Conclusões e Trabalhos Futuros	59
6.	Bibliografia	61
7.	Anexos.....	65
7.1.	Cálculos Auxiliares.....	65
7.1.1.	Fibras de Lenhina: H_3PO_4	65
7.1.2.	Fibras de Lenhina: H_3PO_4 dopadas com Zircónio	65
7.1.3.	Oxidação Electroquímica.....	66
7.2.	Ensaio de Electrofiação	70
7.3.	Ensaio de Adsorção de Gases	76
7.4.	Gráficos de XPS.....	84
7.5.	Ensaio de Electrooxidação	86
7.5.1.	Meio Ácido – H_2SO_4	86
7.5.2.	Meio Básico – NaOH.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema das diferentes etapas da preparação de carvões activados	5
Figura 2.2: Esquema de montagem da Descarga de Arco Eléctrico, adaptado [17].	6
Figura 2.3: Esquema de montagem da técnica de Ablação Laser, adaptado.	7
Figura 2.4: Esquema de montagem da técnica de Deposição Química de Vapor, adaptado.	7
Figura 2.5: Esquema de uma montagem convencional de electrofiação, adaptado [36]	8
Figura 2.6: Formação do Cone de Taylor. (A) Cota carregada devido à corrente aplicada. (B) Deformação da gota carregada. (C) Iniciação da extrusão, Cone de Taylor estabilizado. Adaptado [35]	9
Figura 2.7: Montagem de electrofiação coaxial, adaptado [41].	12
Figura 2.8: Cone de Taylor coaxial, adaptado [41].	12
Figura 2.9: Modelo estrutural da lenhina, adaptado [53]	14
Figura 2.10: (A) Célula Galvânica; (B) Célula Electroquímica. Adaptado [59]	16
Figura 2.11: Esquema dos processos electroquímicos de remoção de poluentes (R). (A): Oxidação Directa. (B): Oxidação Indirecta via radicais hidroxilo produzido pela descarga da água. Adaptado [62]	16
Figura 2.12: Mecanismo de Electrooxidação do Fenol. Adaptado [64].	17
Figura 2.13: Mecanismos de formação de polímeros por acoplamento oxidativo. Adaptado [65]	18
Figura 2.14: Abertura do anel aromáticos em ácidos alifáticos simples. Adaptado [65]	18
Figura 2.15: Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção, adaptado [1]	19
Figura 2.16: Tipos de histereses, adaptado [1]	21
Figura 2.17: Esquema de funcionamento de um Microscópio Electrónico de Varrimento, adaptado [71]	24
Figura 2.18: Esquema simplificada de transição ocorridas em XPS, adaptada [73]	25
Figura 2.19: Grupos funcionais encontrados na superfície de carvões activado, libertados por DTP, na forma de CO ou CO ₂ , adaptada [75]	26
Figura 3.1: (A) Solução de lignina durante a agitação; (B) Solução depois da agitação	27
Figura 3.2: Instalação de electrospinning. (A) Bombas; (B) Agulhas; (C) Placa receptora; gerador de potencial não representado	28
Figura 3.3: Agulhas em configuração coaxial	28
Figura 3.4: Fibras antes (A) e depois (B) da estabilização térmica	29
Figura 3.5: Esquema do sistema de carbonização	30
Figura 3.6: Fibras depois de carbonizadas	30
Figura 3.7: Lavagem de fibras	31
Figura 3.8: Instalação de experiências electroquímicas	35
Figura 3.9: Teste das tubagens, e adaptações e funcionamento da bomba	36
Figura 3.10: Depósitos dos electrólitos	37
Figura 3.11: (A) Torneira tira amostra; (B) Entrada do depósito	38
Figura 3.12: Célula filtro-prensa (A): Modelo; (B): Real	38
Figura 3.13: (A) Eléctrodo de titânio platinizado; (B) Eléctrodo de aço inox.	39
Figura 3.14: (A) Tubo capilar de acesso ao (B) eléctrodo de referência	39
Figura 3.15: Exemplo de um espectro de UV-Vis	41
Figura 3.16: Exemplo de um gráfico de calibração	41
Figura 3.17: Espectro de UV para 5 ppm de Fenol, Hidroquinona e Benzoquinona em NaOH 1 M	42
Figura 3.18: Fibras no compartimento de oxidação	43
Figura 4.1: (A) Electrospray; (B) Fibras fundidas	45
Figura 4.2: Imagens de SEM das fibras: (A) LF02900W; (B) LF02500W. Escala: 5 µm	46
Figura 4.3: Imagens de SEM das fibras: (C) LF02ZP05-1W; (D) LF02ZP05-2W. Escala: 5 µm.	47
Figura 4.4: Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto. Símbolos fechados: Ramo de Adsorção; Símbolos abertos: Ramo de Dessorção	47
Figura 4.5: Isotérmicas de adsorção de dióxido de carbono	49
Figura 4.6: Espectro de TPD de CO.	50
Figura 4.7: Espectro de TPD de CO ₂	50
Figura 4.8: Espectro geral de XPS das fibras LF02900W.	52

Figura 4.9: Desconvolução do espectro de P2p para as fibras LF02900W.....	53
Figura 4.10: Concentrações de fenol e selectividade para hidroquinona e benzoquinona em função do tempo, em H ₂ SO ₄ 1 M. Os losangos representam o fenol, quadrados a hidroquinona e os triângulos a benzoquinona. A cor azul representa a experiencia de electroxidação sem fibras, o vermelho o estudo de adsorção e o verde a electroxidação com fibras.	55
Figura 4.11: Polímero formado em meio ácido	55
Figura 4.12: Concentrações de fenol e selectividade para benzoquinona em função do tempo, em NaOH 1 M. Os losangos representam o fenol e os triângulos a benzoquinona. A cor azul representa a experiencia de electroxidação sem fibras, o vermelho o estudo de adsorção e o verde a electroxidação com fibras.....	56
Figura 4.13: Polímero formado em meio básico, preso na rede de retenção das fibras	57
Figura 7.1: Isotérmica de Azoto para LF02900W. (●) Ramo de Adsorção; (○) Ramo de Dessorção	77
Figura 7.2: Isotérmica de Azoto para LF02500W. (●) Ramo de Adsorção; (○) Ramo de Dessorção	79
Figura 7.3: Isotérmica de Azoto para LF02ZP05-1W. (●) Ramo de Adsorção; (○) Ramo de Dessorção	81
Figura 7.4: Isotérmica de Azoto para LF02ZP05-2BW. (●) Ramo de Adsorção	82
Figura 7.5: Isotérmica de Dióxido de Carbono para as quatro fibras preparadas	83
Figura 7.6: Espectro de C1s normalizado para as fibras LF02900W.	84
Figura 7.7: Espectro de O1s normalizado para as fibras LF02900W.	84
Figura 7.8: Espectro de P2p normalizado para as fibras LF02900W.	84
Figura 7.9: Espectro de N1s normalizado para as fibras LF2900W	84
Figura 7.10: Espectro de S2p normalizado para as fibras LF02900W	85
Figura 7.11: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de fenol em H ₂ SO ₄	86
Figura 7.12: Recta de calibração para fenol em H ₂ SO ₄ 1M.....	87
Figura 7.13: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de HQ em H ₂ SO ₄	88
Figura 7.14: Recta de calibração para HQ em H ₂ SO ₄ 1M	89
Figura 7.15: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de BQ em H ₂ SO ₄	90
Figura 7.16: Recta de calibração para BQ em H ₂ SO ₄ 1M	91
Figura 7.17: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de fenol em NaOH.....	95
Figura 7.18: Recta de calibração para fenol em NaOH 1M	96
Figura 7.19: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de HQ em NaOH.....	97
Figura 7.20: Recta de calibração para fenol em NaOH 1M	98
Figura 7.21: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de BQ em NaOH.....	99
Figura 7.22: Recta de calibração para BQ em NaOH 1M.....	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Alguns suportes e suas características, adaptado [3].....	4
Tabela 2.2: Grupos funcionais, gás dessorvido e gama de temperaturas respectiva, adaptada [75].....	26
Tabela 3.1: Padrões de Fenol	40
Tabela 4.1: Tabela resumo dos rendimentos da estabilização térmica e carbonização.....	45
Tabela 4.2: Parâmetros de estrutura porosa obtidas a partir das isotérmicas de N ₂ a 77 K	48
Tabela 4.3: Parâmetros da estrutura porosa obtidas a partir das isotérmicas de CO ₂ a 0 °C...	49
Tabela 4.4: Quantidades de CO e CO ₂ obtidas por DTP	51
Tabela 4.5: Percentagem mássica de C,O,P,N,S superficial para a LF02900W	52
Tabela 4.6: Percentagens dos diferentes grupos de fósforo nas fibras LF02900W	53
Tabela 7.1: Tabela-Resumo dos ensaios de electrofiação	70
Tabela 7.2: Tabela-Resumo para os tratamentos e análises realizadas às fibras electrofiadas	73
Tabela 7.3: Adsorção de azoto a 77 K para a LF02900W.	76
Tabela 7.4: Adsorção de azoto a -77 K para a LF02500W.	78
Tabela 7.5: Adsorção de azoto a 77 K para a LF02ZP05-1W.	80
Tabela 7.6: Adsorção de azoto a -77 K para a LF02ZP05-2BW.....	82
Tabela 7.7: Adsorção de dióxido de carbono a 273 K das amostras preparadas.	83
Tabela 7.8: Solução Mãe de Fenol em H ₂ SO ₄	86
Tabela 7.9: Padrões de Fenol em H ₂ SO ₄	86
Tabela 7.10: Solução Mãe de HQ em H ₂ SO ₄	88
Tabela 7.11: Padrões de HQ em H ₂ SO ₄	88
Tabela 7.12: Solução Mãe de BQ em H ₂ SO ₄	90
Tabela 7.13: Padrões de BQ em H ₂ SO ₄	90
Tabela 7.14: Solução Mãe de Fenol em NaOH.....	95
Tabela 7.15: Padrões de Fenol em NaOH	95
Tabela 7.16: Solução Mãe de HQ em NaOH	97
Tabela 7.17: Padrões de HQ em NaOH.....	97
Tabela 7.18: Solução Mãe de BQ em NaOH	99
Tabela 7.19: Padrões de BQ em NaOH	99

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BET - Brunauer, Emmett, Teller

DR – Dubinin-Radushkevich

Lig – Lenhina

Lig:H₃PO₄ – Razão entre a lenhina e o ácido fosfórico

P:Z – Razão entre o fósforo elementar e o zircónio elementar

XPS – Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X

SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento

TPD – Dessorção a Temperatura Programada

PhOH - Fenol

HQ - Hidroquinona

BQ - Benzoquinona

ZA – Acetato de Zircónio

ZP – Propóxido de Zircónio

PVP – Polivinilpirrolidona

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho incide sobre a preparação de fibras de carbono recorrendo a um método simples, utilizando lenhina, um subproduto da indústria do papel, como fonte de carbono, conseguindo deste modo a valorização de um resíduo. A aplicação estudada das fibras de carbono neste trabalho foi a sua utilidade como catalisador em ensaios de oxidação de fenol por via electroquímica na descontaminação de efluentes.

No capítulo 2 é feito um estudo bibliográfico, cujo objectivo é uma descrição teórica dos temas abordados neste trabalho. De entre estes temas, destaca-se o reaproveitamento de biomassa na produção de carvões activados e novos materiais à base de carbono, a utilização de uma técnica de produção de fibras de carbono à escala nanométrica e aplicação de uma técnica electroquímica no tratamento de efluentes contaminados.

No capítulo 3, é descrita a metodologia experimental referente aos procedimentos e equipamentos usados nas experiências de produção das fibras, e nas análises de caracterização realizadas. Depois, apresenta-se uma descrição detalhada da montagem e optimização da instalação de ensaios electroquímicos.

No capítulo 4 são expostos e discutidos os resultados obtidos, das várias análises de caracterização para as várias fibras preparadas, e dos ensaios electroquímicos realizados em diferentes condições.

Por fim, as conclusões mais relevantes deste trabalho, bem como algumas sugestões de trabalhos futuros, são apresentadas no capítulo 5.

Inclui-se uma secção referente à bibliografia, capítulo 6, usada neste trabalho, e uma secção de anexos, capítulo 7, onde se encontram alguns cálculos auxiliares e tabelas de resultados que servem de apoio à discussão dos mesmos.

Palavras-chave: Electrospinning, Sub-micro fibras de carbono, Lenhina, Dopagem, Electrooxidação, Compostos Fenólicos

2. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

2.1. Catálise e Catalisadores

Um catalisador, na sua definição mais simples, é uma substância que quando presente numa dada reacção, permite aumentar a velocidade dessa reacção, diminuir a energia necessária para a esta se dar e possibilita a abertura de mecanismos reaccionais previamente não acessíveis devido a impedimentos cinéticos, sem ser consumida no processo.

Os catalisadores estão divididos em dois tipos dependendo do estado em que são usados: catalisadores homogéneos, quando o catalisador e os reagentes se encontram na mesma fase; e catalisadores heterogéneos, quando se encontram em fases distintas. A catálise heterogénea é a mais aplicada industrialmente devido à maior facilidade de remover os produtos de reacção.

Um catalisador heterogéneo consiste tipicamente numa fase activa e na maior parte dos casos num suporte. É na fase activa que se dão as reacções por vários mecanismos de superfície (Langmuir-Hinshellwood ou Eley-Rideal), sendo por isso crucial elevadas áreas superficiais. A composição da fase activa é escolhida conforme o objectivo da reacção. A deposição da fase activa sobre o suporte permite aumentar superfície activa do catalisador devido ao aumento da porosidade e aumenta também a resistência mecânica. O suporte pode ainda ser activo do ponto de vista catalítico, denominado bifuncional, ou ser inerte, monofuncional [1].

Os suportes normalmente são constituídos por materiais refractários (materiais capazes de manter a sua resistência a altas temperaturas) de elevada área como alumina, sílica, titânia, zeólitos, carvão activado ou outras misturas de óxidos. Recentemente, materiais mais avançados, como o grafeno e nanofibras de carbono, têm sido utilizados como suportes e até mesmo como catalisadores. A escolha do suporte é baseada na sua área superficial, estabilidade térmica e química, resistência mecânica e no custo de produção [2]. Na tabela seguinte (**Tabela 2.1**) podem encontrar-se algumas características de certos suportes:

Tabela 2.1: Alguns suportes e suas características, adaptado [3]

Suporte	Características
Aluminas	<p>Área: 100-300 m²/g</p> <p>Tipo α, γ, η muito utilizados como suportes</p> <p>Preço razoável</p> <p>Resistente ao calor</p> <p>Resistência à basicidade</p>
Carvões Activados	<p>Área: 800-1500 m²/g</p> <p>Estabilidade térmica</p> <p>Resistência à acidez e à basicidade</p> <p>Porosidade e química superficial controláveis até certos limites</p>
Sílicas	Área: 200-600 m ² /g
Titânias	Área: 40-100 m ² /g
Zeólitos	<p>Área: 350-900 m²/g</p> <p>Tipo A, X, Y, Mordenite, Eionite, ZSM-5 muito utilizados como suportes</p> <p>Elevado controlo da porosidade</p>

2.2. Carvões Activados

Os materiais de carbono têm recebido muita atenção como potenciais suportes e como catalisadores em catálise heterogénea. De entre os vários tipos de suportes, os materiais de carbono apresentam características importantes como resistência a meios ácidos e meios básicos, a possibilidade de controlar a porosidade e a química superficial desses materiais e a ainda fácil recuperação dos metais suportados por queima do suporte [4]. Em 2006 existiam quase 1000 artigos sobre catalisadores suportados sobre carvões. Os carvões activados são materiais microcristalinos e não grafíticos preparados a partir dos mais diversificados precursores de carbono (como por exemplo madeira ou resíduos florestais, biomassa e outras fibras) [5]. Possuem uma elevada porosidade e área interna, o que os torna excelentes adsorventes. O facto de se poderem obter carvões activados a partir de qualquer material orgânico rico em carbono é uma vantagem em termos económicos e ambientais.

De um modo geral, a produção de carvões activados é feita através de dois métodos: activação física e activação química (**Figura 2.1**).

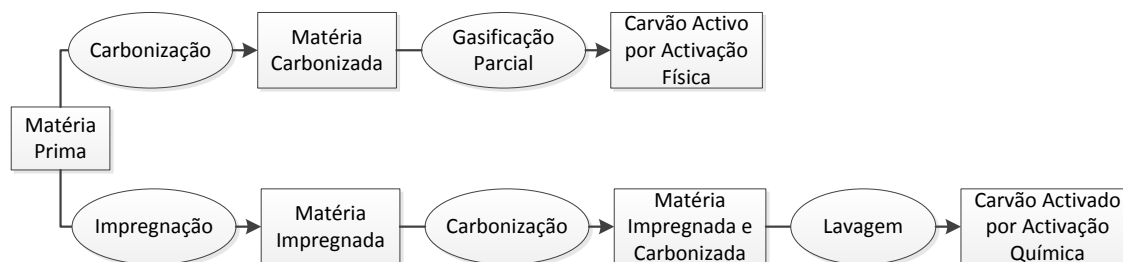


Figura 2.1: Esquema das diferentes etapas da preparação de carvões activados

A activação física é feita em dois passos: uma carbonização e uma gasificação parcial.

- A carbonização é realizada em atmosfera inerte com o objectivo de produzir um carvão rico em carbono. Elementos ligados ao carbono tais como hidrogénio, oxigénio e vestígios de enxofre e azoto são eliminados por decomposição térmica. Nesta etapa existe um rearranjo dos átomos de carbono na estrutura microcristalina. Com o aumento da temperatura dá-se uma polimerização de compostos primários, e a ligação entre carbonos (C-C) forma um sólido.
- A gasificação é uma reacção heterogénea do tipo gás-sólido onde gases como o vapor de água, dióxido de carbono, ar ou uma mistura destes funcionam como agentes gasificantes, dependendo da finalidade do processo. O caso particular da gasificação parcial, controlada, permite o desenvolvimento de micro, meso e macroporosidade no carvão.

A activação química é a segunda via comercial de obtenção de carvões activados. Este processo é composto por três passos: impregnação, carbonização e lavagem.

- A etapa de impregnação consiste na mistura em proporções conhecidas ou razões de impregnação do agente activante (os mais utilizados são o ácido fosfórico e o cloreto de zinco) formando uma pasta.
- Durante carbonização dá-se a transformação da estrutura e o desenvolvimento de porosidade. É feita em atmosfera inerte e em temperaturas entre os 400 e 800 °C.
- A lavagem do produto de carbonização serve para remover os excedentes de agente activante, que pode ser recuperado.

Parâmetros como a razão de impregnação, temperatura de carbonização e tempo de residência têm influência directa na estrutura porosa dos carvões [6].

A activação de biomassa com ácido fosfórico origina ligações fosfato e polifosfato com as espécies orgânicas, formando ligações cruzadas. Estes fosfatos permanecem na superfície do carvão depois da etapa de lavagem, o que proporciona uma importante resistência à oxidação através do bloqueio dos centros activos do carbono ou actuando como barreira.

A presença de átomos de oxigénio ligados ao centro activo do carbono e a um grupo de fosforo parece ser a causa desta inibição. Análises mostram que esses grupos de fosforo são grupos C-O-PO₃ e C-PO₃ [7]-[8][9][10] [11].

2.3. Sub-micro fibras de Carbono

Devido às suas propriedades químicas, eléctricas, magnéticas e mecânicas únicas, as fibras de carbono tornaram-se materiais de grande importância tecnológica e industrial. Estas são divididas em dois tipos, dependendo das suas propriedades mecânicas: as fibras de alto desempenho, usadas em aplicações aeroespaciais e como reforço em materiais compósitos; e as fibras de aplicação geral (carvões activados e aplicações catalíticas). Em ambos os casos, a sua produção é feita por extrusão do precursor seguido de um tratamento térmico para estabilizar e carbonizar, obtendo assim fibras de carbono [12].

Os nanotubos de carbono materiais são constituídos por lâminas de grafeno (estruturas construídas por átomos de carbono hibridizados em sp²) enrolados helicoidalmente ao longo de um eixo [13]. No caso de esse tubo ser constituído apenas por uma lâmina, denomina-se nanotubo de carbono de parede única (*Single-Walled Carbon Nanotube, SWCNT*) e possui diâmetros que estão na ordem de grandeza dos 0,4 nm; caso contrário denomina-se nanotubo de carbono de múltiplas paredes (*Multi-Walled Carbon Nanotube, MWCNT*) com diâmetros que vão até às dezenas de nanómetros.

Existem vários métodos de produção de fibras. Entre eles estão o método de Descarga de Arco Eléctrico [14]-[15][16][17]; a técnica de Ablação Laser [18]; e Deposição Química de Vapor [19].

- Descarga de Arco Eléctrico (**Figura 2.2**): Esta técnica foi a primeira de produção de nanotubos de carbono de parede única [15] e de múltiplas paredes [14]. Baseia-se na geração de um arco eléctrico entre dois eléctrodos de grafite de alta pureza numa camara de aço, sob atmosfera de hélio. Esta descarga vaporiza o carbono do ânodo, que depois de desligada se vai depositar no cátodo. Podem também incorporar-se metais catalíticos como o ferro [17] cobalto, níquel e ítrio [16].

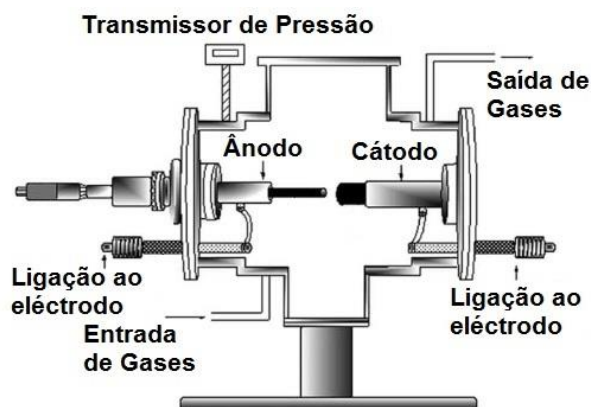


Figura 2.2: Esquema de montagem da Descarga de Arco Eléctrico, adaptado [17].

- Ablação Laser (**Figura 2.3**): Nesta técnica usa-se um laser para vaporizar um alvo de grafite dentro de um forno a 1200 °C na presença de um fluxo de árgon. Este fluxo vai arrastar as espécies de carbono vaporizadas para um colector de cobre arrefecido a água, onde se dá o crescimento das fibras.

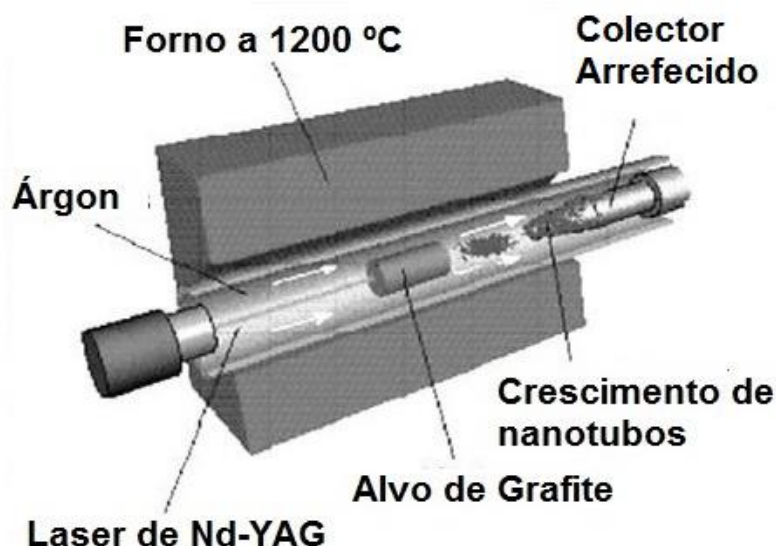


Figura 2.3: Esquema de montagem da técnica de Ablação Laser, adaptado.

- Deposição Química de Vapor (**Figura 2.4**): Consiste na decomposição a altas temperaturas em atmosfera redutora de um hidrocarboneto gasoso (acetileno para MWCNT e metano ou monóxido de carbono para SWCNT) sobre um catalisador metálico, normalmente metais de transição como níquel ou ferro. Ao decomporem-se as moléculas do hidrocarboneto, vão depositar-se as moléculas de carbono de forma ordenada sobre o catalisador, originando o crescimento das fibras.

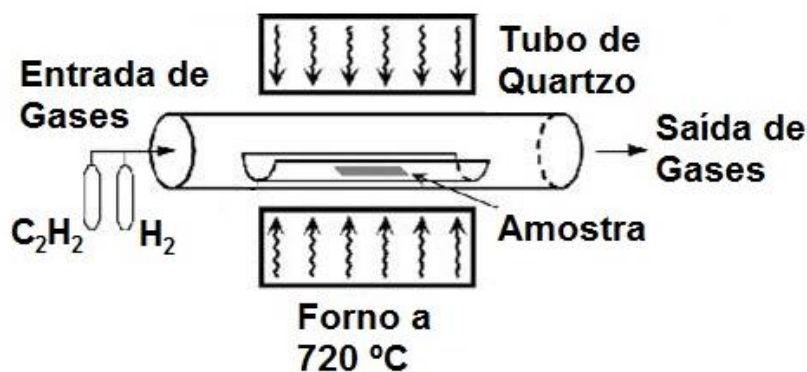


Figura 2.4: Esquema de montagem da técnica de Deposição Química de Vapor, adaptado.

2.4. Electrofiação

A electrofiação (*electrospinning* em inglês) é um processo simples e directo de produção de fibras, que utiliza uma carga eléctrica para puxar fibras muito finas (tipicamente á escala micro ou nano) a partir de uma solução polimérica. Esta técnica partilha características com a electrodispersão (*electrospray*) e a fiação de solução seca convencional de fibras [20]. Tradicionalmente os materiais usados para electrofiação eram polímeros, no entanto já se conseguem preparar fibras partindo de qualquer material em solução, usando solventes adequados.

O conceito de *electrospray* remota ao final do século XVI estudado por William Gilbert [21]. Mais tarde, em 1887, C.V. Boys estudou extrusão de fibras a partir de vários materiais à base de resinas [22]. Quinze anos mais tarde Cooley [23], [24] e Morton [25] patentearam o processo de electrofiação. Entre 1934 e 1944 Anton Formhals patenteou processos de fabricação de tecidos [26], [27]. Nos anos 30 os cientistas soviéticos Rozenblun e Petryanov-Sokolov fabricavam fibras electrofiadas para utilização em materiais de filtração conhecidos como “filtros de Petryanov” [28], mais tarde usados como filtros em máscara de gás. Nos anos 60, Sir Geoffrey Ingram Taylor publicou a componente teórica por detrás do conceito de electrofiação [29]-[30][31]. O seu trabalho permitiu construir um modelo matemático que explica a forma do cone formado pelo fluido quando submetido a um campo eléctrico. Nos anos 90 grupos como o de Reneker [32] e de Rutledge [33] popularizaram o conceito de *electrospinning*.

2.4.1. Configuração Axial

O equipamento de electrospinning consiste em três componentes principais: uma fonte de tensão de alta voltagem (kV), uma agulha de material condutor, e um colector (geralmente uma placa metálica, podendo esta ter diferentes formas para recolher fibras com diferentes orientações [34], [35]) ligado á terra (**Figura 2.5**).

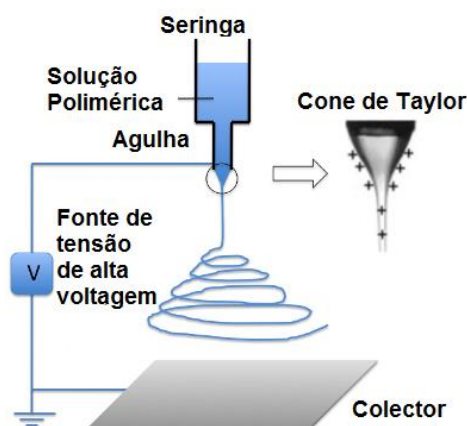


Figura 2.5: Esquema de uma montagem convencional de electrofiação, adaptado [36]

A técnica de electrofiação baseia-se na aplicação de um campo eléctrico a uma gota de fluido polimérico na ponta de um capilar. O ponto-chave nesta técnica é a estabilização do denominado cone de Taylor. Uma vez iniciado o fluxo de solução e ligada a fonte de tensão, vai existir uma competição de forças entre a repulsão electrostática dos elementos carregados dentro do jacto e a tensão superficial da solução que contraria a deformação aplicada pela corrente (**Figura 2.6 A**). O aumento da intensidade do campo eléctrico faz com que a superfície hemisférica da solução na ponta do tubo capilar comece a alongar-se (**Figura 2.6 B**), dando origem ao cone de Taylor. Quando o campo eléctrico atinge um valor crítico, as forças eléctricas repulsivas ultrapassam a tensão superficial da gota, fazendo com que o jacto de solução carregado seja ejectado da ponta do cone de Taylor (**Figura 2.6 C**). Durante o voo entre o cone e a placa receptora, o jacto possui um movimento instável, rápido e em forma de remoinho ou chicote, que leva à solidificação de fibras, contínuas e ultrafinas no colector [37].

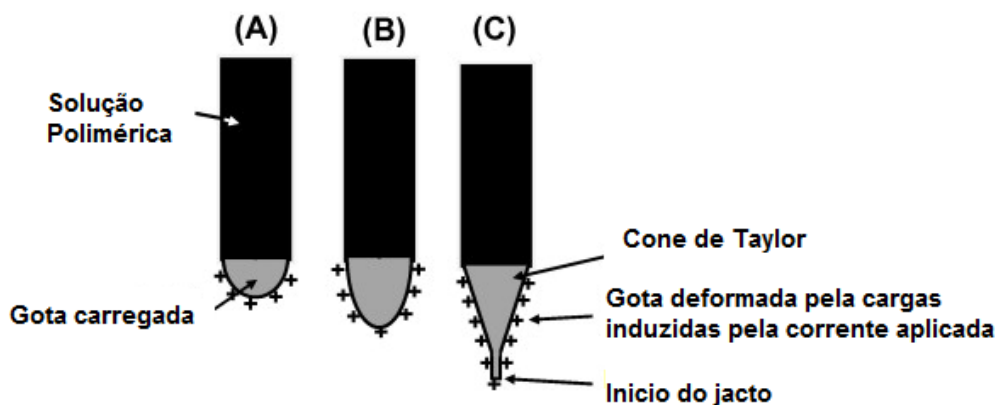


Figura 2.6: Formação do Cone de Taylor. (A) Gota carregada devido à corrente aplicada. (B) Deformação da gota carregada. (C) Iniciação da extrusão, Cone de Taylor estabilizado. Adaptado [35]

O equilíbrio dinâmico do cone de Taylor é conseguido ajustando a voltagem aplicada e o caudal de solução. Se a voltagem aplicada for insuficiente, não há formação do cone, fazendo com que a acumulação de solução na agulha crie gotas de tamanhos superiores sem extrusão de fibras ou até mesmo entupir o sistema. Se a voltagem for demasiada, o jacto origina-se dentro da agulha sem estabilização do cone de Taylor.

Sendo a técnica de electrofiação um sistema complexo, existem vários parâmetros que influenciam as características finais das fibras produzidas.

No que diz respeito à solução, a concentração do precursor, e por consequência a quantidade de solvente, é um parâmetro de alta importância, visto que influencia a viscosidade e a tensão superficial da solução a fiar. Uma concentração demasiado alta torna a solução demasiado viscosa, sendo muito difícil ou impossível extrair fibras. Por outro lado, uma concentração demasiado baixa (elevada quantidade de solvente) leva a produção de electrodispersão devido à redução da tensão superficial [38]. Podem ainda ser usados aditivos para alterar estas propriedades da solução [39].

A condutividade da solução é outro parâmetro a ter em conta. É necessária a presença de iões carregados suficiente para que as forças repulsivas consigam superar a tensão superficial, dando origem ao fenómeno de electrofiação. Assim, de um modo geral, quanto maior for a presença de cargas, maior será a deformação provocada, e mais finas e continuas serão as fibras extraídas. No caso contrário, em que não há cargas suficientes, a força não é suficiente para romper a tensão superficial, levando à formação de gotas ou mesmo a impossibilidade de produzir fibras [38].

A volatilidade do solvente também é um factor importante. Se for demasiado volátil, o solvente pode evaporar-se antes de se conseguir produzir o cone de Taylor, provocando o entupimento da agulha. Na situação oposta, em que o solvente não evapora totalmente, pode mesmo não haver formação de fibras, fazendo com que se deposite um filme de solução na placa receptora [38].

No que toca ao processo de electrofiação em si, as condições mais importantes são o caudal da solução e a tensão aplicada visto serem as variáveis controláveis *in-situ* do processo [37].

O caudal influencia directamente a quantidade de fibras produzidas. Existe uma gama de caudais em que é possível extrair fibras. Se o caudal for demasiado elevado, pode haver acumulação de solução na ponta da agulha devido à força do campo eléctrico insuficiente para escoar tanta solução. Numa situação de fiação em curso estável, o aumento do caudal traduz-se num aumento do diâmetro das fibras, bem como um aumento do tempo necessário para a evaporação total do solvente devido à sua quantidade superior. Para um caudal reduzido, poderá haver interrupção no fluxo de solução a sair pela agulha. No entanto o diâmetro das fibras será menor [38].

O parâmetro-chave de toda a técnica de electrofiação é a corrente aplicada. A diferença de potencial gerada entre a agulha e a placa vai induzir uma carga na solução que terá que ser suficiente para superar a sua própria tensão superficial. Como mencionado anteriormente, o equilíbrio do cone de Taylor é altamente influenciado pela tensão aplicada. Potenciais mais elevados dão origem um cone mais pequeno instável e, caso a extracção seja superior ao que é bombeado, verifica-se um colapso do cone de Taylor e o jacto passa a surgir do interior da agulha. Em condições estáveis, o aumento do potencial aplicado pode levar à diminuição do diâmetro das fibras. [38]

O diâmetro da agulha, a distância agulha-colector e a disposição da placa receptora são também parâmetros alteráveis na instalação. No entanto, não são mudados durante o decorrer da experiência.

De um modo geral, diâmetros internos pequenos das agulhas levam a produção de fibras de baixo diâmetro bem como a redução da probabilidade de entupimento devido ao menor contacto da solução com a atmosfera [38].

A distância entre a agulha e a placa receptora influencia o tempo de voo e a intensidade do campo eléctrico. Existe uma relação inversa entre a distância e o campo eléctrico. Quanto menor a distância, maior a intensidade do campo. Como consequência, o tempo de voo é menor, o que pode levar a uma evaporação insuficiente do solvente. No caso oposto, quanto maior a distância, menor é o efeito da intensidade do campo eléctrico. Isto traduz-se em dois efeitos diferentes. Um tempo de voo maior implica a formação de fibras mais finas. No entanto a atracção das fibras ao colector é menor visto o campo eléctrico ser menor, fazendo com que o alongamento do cone seja menor [38].

A densidade de fibras por unidade de área no colector e a orientação das fibras depositadas são afectadas pela natureza, forma e disposição do colector. O colector é tipicamente carregado negativamente (e a agulha é carregada positivamente), o que melhora as condições electroestáticas, impedindo que as fibras voem em direcção a qualquer peça ligada à terra próxima da instalação [12], [39], [40]. O colector mais simples consiste numa simples placa de material condutor como alumínio, e está ligada à terra de modo a estabilizar a diferença de potencial aplicada [35]. Outros tipos de colector podem envolver formas diferentes [34], possuírem partes móveis ou mais do que um receptor [35].

2.4.2. Configuração Coaxial

Em 2002 foi desenvolvido um sistema que permitia bombear dois líquidos através de duas agulhas concêntricas. Isto permitiu o encapsulamento de um líquido dentro de outro, no caso em que estes sejam imiscíveis [41]. A instalação de electrofiação coaxial é em tudo idêntica à de electrofiação axial. A diferença está na agulha utilizada. Contrariamente à situação axial, em que um líquido era bombeado através de uma agulha, na configuração coaxial são dois líquidos bombeados através de um sistema de duas agulhas concêntricas (**Figura 2.7**), em que a agulha interna é carregada positivamente. O resultado é um cone de Taylor composto pelos cones de cada líquido (**Figura 2.8**). Esta configuração permitiu a fabricação de fibras compostas, com diferentes composições para os líquidos interior e exterior [12], [40] e [42].

Com o aumento da complexidade do sistema, foram adicionadas mais variáveis às já existentes para o sistema axial. A viscosidade dos dois líquidos deve ser alta o suficiente para que o movimento do líquido interno seja transmitido ao líquido externo por contacto interfacial. A tensão superficial entre os líquidos deve ser reduzida para evitar instabilizações no cone de Taylor composto. Os caudais devem ser ajustados para que não haja formação de gotas, no caso em que o caudal interno seja muito menor que o externo, nem a ausência do líquido exterior no cone, caso o caudal interno seja muito superior.

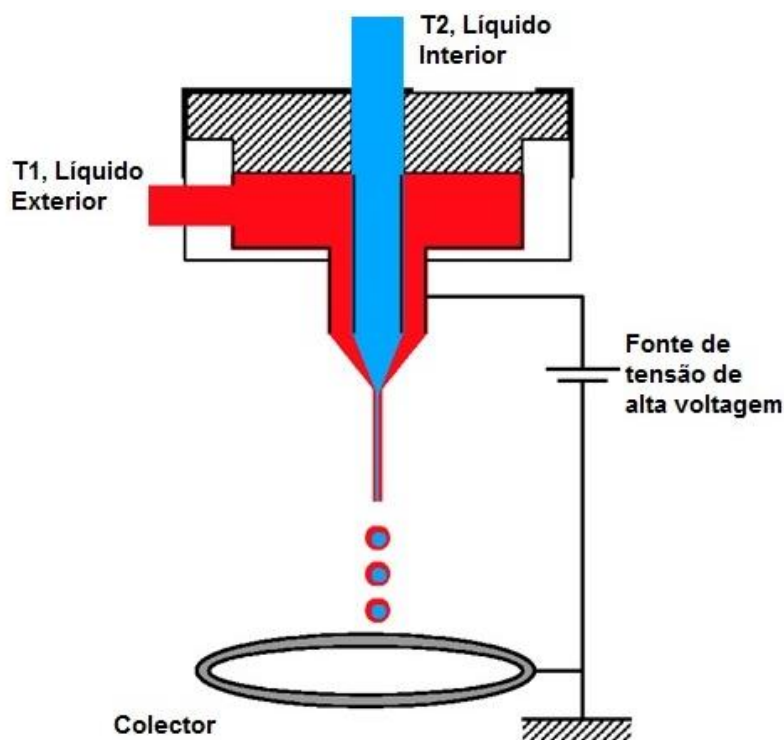


Figura 2.7: Montagem de electrofiação coaxial, adaptado [41].

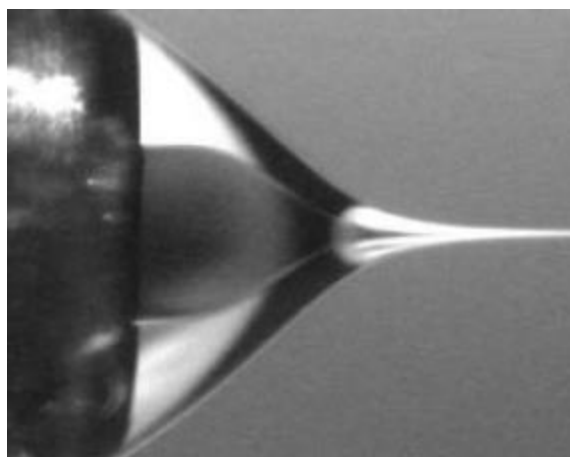


Figura 2.8: Cone de Taylor coaxial, adaptado [41].

A utilização da técnica de electrofiação em configuração coaxial possibilita a produção de fibras complexas como fibras ocas, fibras centro-capa (*core-sheath*) e fibras dopadas (fase metálica suportada sobre fibras) [37]

As fibras obtidas pelo processo de electrofiação têm um grande leque de aplicações, que vão desde da sua utilização mais simples como filtros [28], passando por sensores [43], [44], pelo sector da energia [37] em baterias de iões lítio [13], [45], supercapacitores [13], [46], membranas [47] e células solares [48], até à biomedicina [49], [50] catálise [37], [39] e [51].

2.5. Nanotubos de carbono dopados

Uma das aplicações mais interessantes das nanofibras de carbono é a sua utilização como suportes de metais cataliticamente activos devido à sua elevada área superficial específica, condutividade eléctrica e estabilidade química [37], [40] e [51]. Existem publicados vários estudos sobre a actividade catalítica de metais como platina, paládio, ouro, prata, ródio, ruténio, cobre e níquel dispersados sobre nanotubos de carbono [37], [51].

O método mais comum de deposição da fase metálica num suporte é por impregnação a seco sem interacção (*incipient wetness impregnation* em inglês). Os sais precursores das espécies activas, normalmente em fase aquosa, são adicionados ao suporte em quantidade igual ao volume de poros do suporte. Por acção capilar dá-se a difusão da solução para os poros. O catalisador é depois seco e calcinado para libertar os componentes voláteis da solução, depositando o metal na superfície do suporte [1]. Contudo, a pouca abertura dos poros e a insuficiente introdução da solução de sais precursores nos poros são desvantagens associadas a esta técnica [40].

Outra técnica mais recente de dopagem de suportes é exactamente a electrofiação. A adição à solução do precursor do metal com que se pretende impregnar, em proporções adequadas (em fase líquida), possibilita a produção de sub-micro fibras de carbono dopadas directamente sem ser necessária a utilização de aditivos ou promotores de adesão [40]. As razões de impregnação são encontradas experimentalmente pelo método de tentativa e erro.

2.6. Lenhina

A seguir à celulose, a lenhina é o polímero mais abundante na natureza. Esta bio macromolécula, heterogénea, aromática (fenólica) (**Figura 2.9**) existe nas paredes celulares de plantas e constitui um subproduto da indústria do papel [12] [40]. Actualmente existem dois grandes tipos de lenhina: a lenhina Kraft, obtida pelo processo Kraft na produção da pasta de papel, com um alto teor de matéria inorgânica; e a lenhina Alcell, proveniente do processo Organosolv, com um teor muito baixo de matéria inorgânica. Com efeito, o processo Organosolv tem rendimentos superiores ao processo Kraft, e é um processo mais verde [12]. O primeiro relato de utilização de lenhina como precursor de carbono foi publicado por Kubo et al [52].

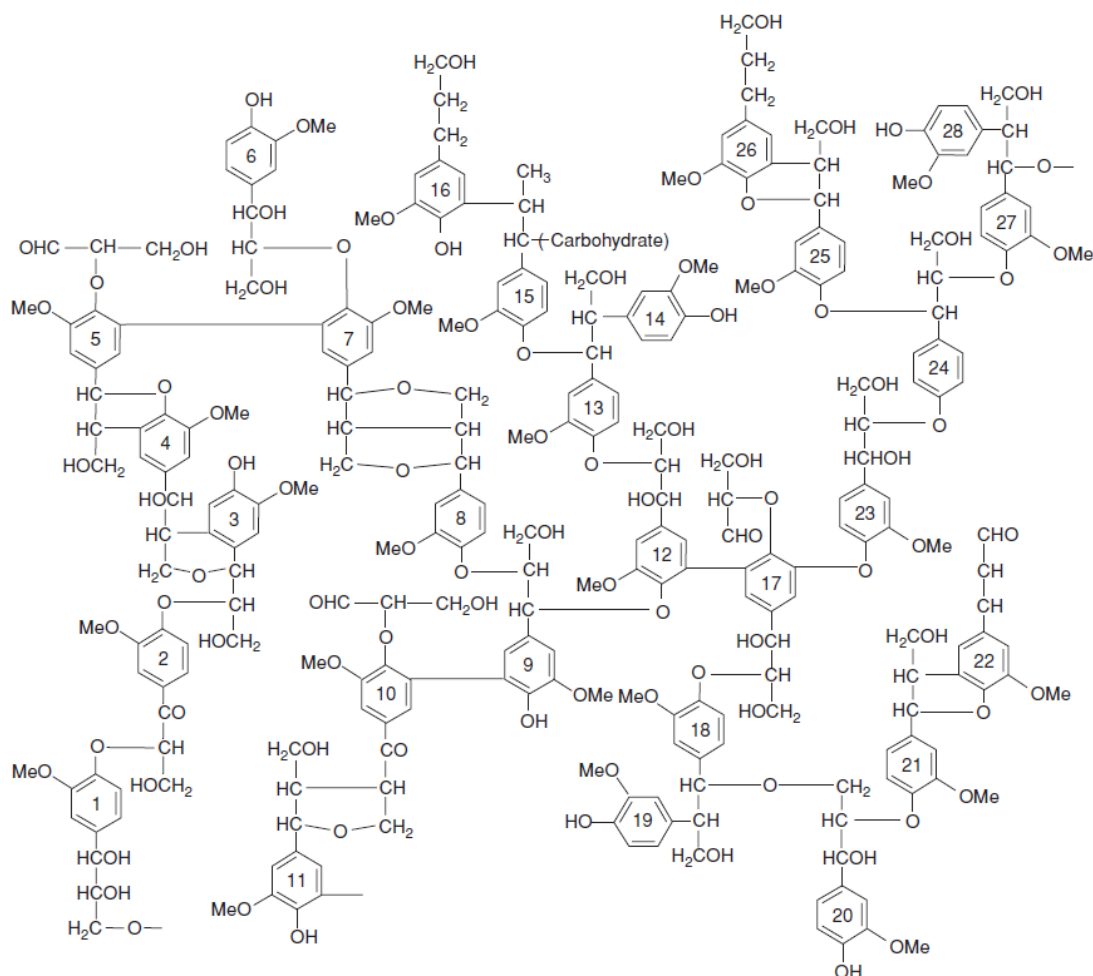


Figura 2.9: Modelo estrutural da lenhina, adaptado [53]

Trabalhos recentes têm valorizado a utilização de lenhina como precursor de carbono, tanto na produção de carvões activados [54]-[55][56] [57] como de fibras de carbono [12] e [40].

Os materiais preparados por electrofiação de lenhina neste trabalho tiveram duas vertentes da aplicação da catálise em engenharia química:

- A utilização de sub-micro fibras de lenhina activadas com ácido fosfórico para serem usadas na oxidação electroquímica de fenol em fase líquida;
- A produção de sub-micro fibras de lenhina activadas com ácido fosfórico e dopadas com óxido de zircónio com o objectivo de serem utilizadas na oxidação electroquímica de metanol em fase líquida.

2.7. Oxidação Electroquímica

De acordo com Bard et al [58], electroquímica é o ramo da química que estuda as relações entre os fenómenos eléctricos e químicos. Estas interações têm lugar na interface entre um eléctrodo (um condutor de electrões, metálico ou semiconductor) e um electrólito (um condutor de iões). Este electrólito é um composto que se dissocia em iões quando dissolvido num solvente e que, quando lhe é fornecida uma voltagem, conduz electricidade. A ideia-chave destas reacções é a troca de electrões entre o eléctrodo e o electrólito.

Em electroquímica, considera-se que quando existe a transformação da energia de uma reacção química em electricidade, denomina-se reacção electroquímica. Este é o princípio do funcionamento das baterias de chumbo, das pilhas alcalinas e das pilhas de combustível (*fuel cells*). No caso contrário, em que a aplicação de uma voltagem desencadeia uma reacção química, designa-se por electrólise.

Como foi referido, as reacções electroquímicas envolvem a troca e electrões entre as espécies a oxidar e a reduzir, e como consequência a alteração do seu número de oxidação. Para um melhor entendimento dos detalhes de funcionamento das semi-reacções e dos respectivos cálculos dos potenciais padrão, pode ser consultada literatura adequada [58]-[59] [60].

No que diz respeito às células electroquímicas, estas estão divididas em dois tipos:

- Células Galvânicas (**Figura 2.10 A**): são células em que as reacções se dão de forma espontânea ($\Delta G < 0$) quando os eléctrodos são conectados entre si por um material condutor (fio de cobre, por exemplo). A célula gera electricidade devido à reacção espontânea de redução dentro da célula. Normalmente, uma célula galvânica é constituída por dois metais diferente ligados por uma ponte salina ou por uma membrana porosa no caso de meias-células individuais;
- Células Electrolíticas (**Figura 2.10 B**): necessitam de uma aplicação de um potencial para ocorrer a reacção electroquímica ($\Delta G > 0$). Esse potencial aplicado tem que ser superior ao potencial de circuito aberto (*open circuit potencial, OCP*) para que se dê a reacção. Uma célula electrolítica é composta por dois eléctrodos submersos num electrólito, e uma fonte de alimentação.

Por razões de clarificação da função dos eléctrodos, considera-se que, independentemente do tipo de célula, o ânodo é o eléctrodo onde se dá a semi-reacção de oxidação (é positivo na célula electroquímica e negativo na célula galvânica) e o cátodo é eléctrodo onde é levada a cabo a semi-reacção de redução (negativo na galvânica e positivo na electroquímica) [58] [59].

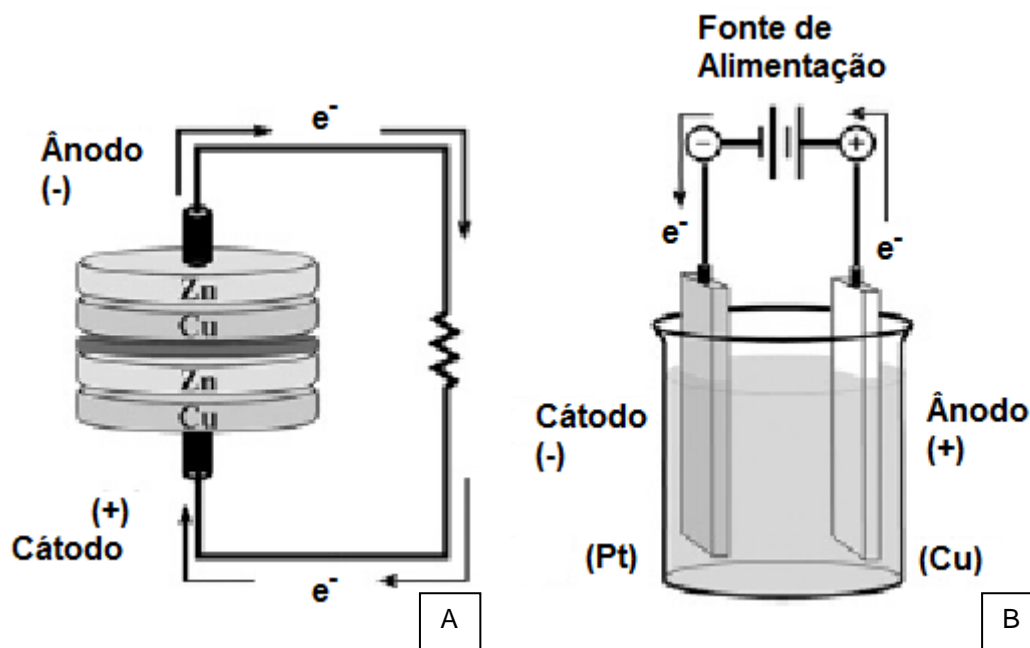


Figura 2.10: (A) Célula Galvânica; (B) Célula Electroquímica. Adaptado [59]

De entre as diversas áreas de aplicação da electroquímica, destaca-se o seu uso em tratamentos ambientais, mais concretamente na oxidação de poluentes orgânicos no tratamento de efluentes. A utilização da via electroquímica em tratamento de água possui diversas vantagens como por exemplo versatilidade, compatibilidade ambiental e eficiência económica entre outros. Tecnologias electroquímicas de tratamento de águas e efluentes como a electrodeposição, a electrocoagulação, a electrofloculação e a electrooxidação têm sido alvo de vários desenvolvimentos e aplicabilidades [61].

A oxidação por via electroquímica, ou electrooxidação, de poluentes orgânicos pode ser feita de vários modos, de entre os quais a oxidação directa e a oxidação indirecta (**Figura 2.11**). A natureza do material do eléctrodo, as condições experimentais e a composição do electrólito influenciam fortemente a selectividade e a eficiência do processo de oxidação. Em particular, certos ânodos favorecem a selectividade da oxidação, ou conversão parcial de poluentes, enquanto outros favorecem a combustão total a dióxido de carbono. [62].

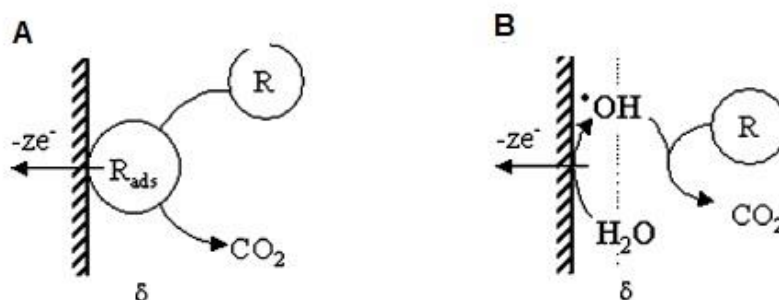


Figura 2.11: Esquema dos processos electroquímicos de remoção de poluentes (R). (A): Oxidação Directa. (B): Oxidação Indirecta via radicais hidroxilo produzido pela descarga da água. Adaptado [62]

Na oxidação directa (ou inceneração electroquímica) os contaminantes são oxidados depois de serem adsorvidos na superfície do ânodo, sem qualquer envolvimento de outras substâncias para além dos electrões os quais são considerados reagentes limpos. A electrooxidação directa é teoricamente possível a baixos potenciais, antes da reacção de evolução de oxigénio (*oxygen evolution reaction, OER*), mas, devido a limitações cinéticas a velocidade de reacção é muito baixa. Têm sido observadas altas velocidades de reacção electroquímicas no uso de metais nobres como a platina e o paládio e outros óxidos metálicos. No entanto, nos metais nobres ocorre o envenenamento dos eléctrodos, ou seja, a diminuição da actividade catalítica devido à formação de uma camada polimérica na superfície do ânodo. Os óxidos metálicos podem sofrer um efeito de lixiviação devido à acidificação do meio durante o processo de oxidação [61]-[62][63].

No presente trabalho, fizeram-se ensaios preliminares utilizando uma célula do tipo filtro-prensa para levar a cabo a electrooxidação anódica directa do fenol, em dois electrólitos de naturezas diferentes, com a incorporação de sub-micro fibras de carbono preparadas por electrofiação. A elevada área superficial disponível para adsorção, a elevada condutividade eléctrica e a resistência à oxidação, adquirida pelas fibras devido à presença de grupos de fósforo termicamente estáveis, tornam as fibras de carbono um material adequado para o sistema de electrooxidação do fenol em meio líquido.

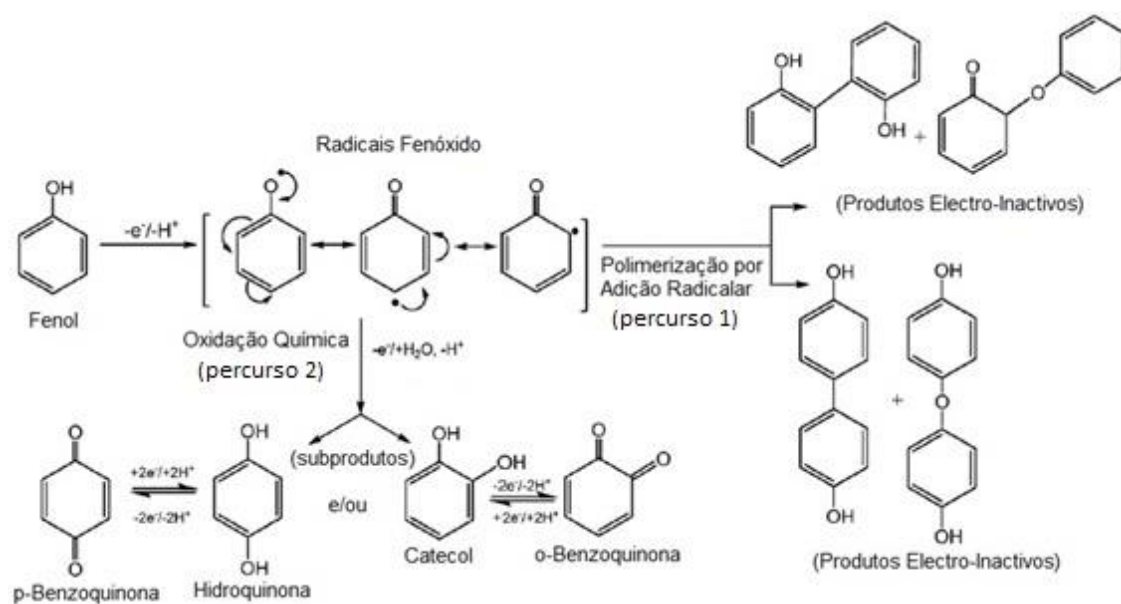


Figura 2.12: Mecanismo de Electrooxidação do Fenol. Adaptado [64].

A **Figura 2.12** mostra que o primeiro passo na oxidação anódica do fenol é a formação de um radical fenóxico, com as posições *orto* e *para* activadas. Nesta situação, o radical pode seguir dois percursos diferentes. O percurso 1 leva à formação de um dímero fenólico por polimerização de adição radicalar. A continuação da polimerização leva ao aumento da cadeia polimérica (**Figura 2.13**).

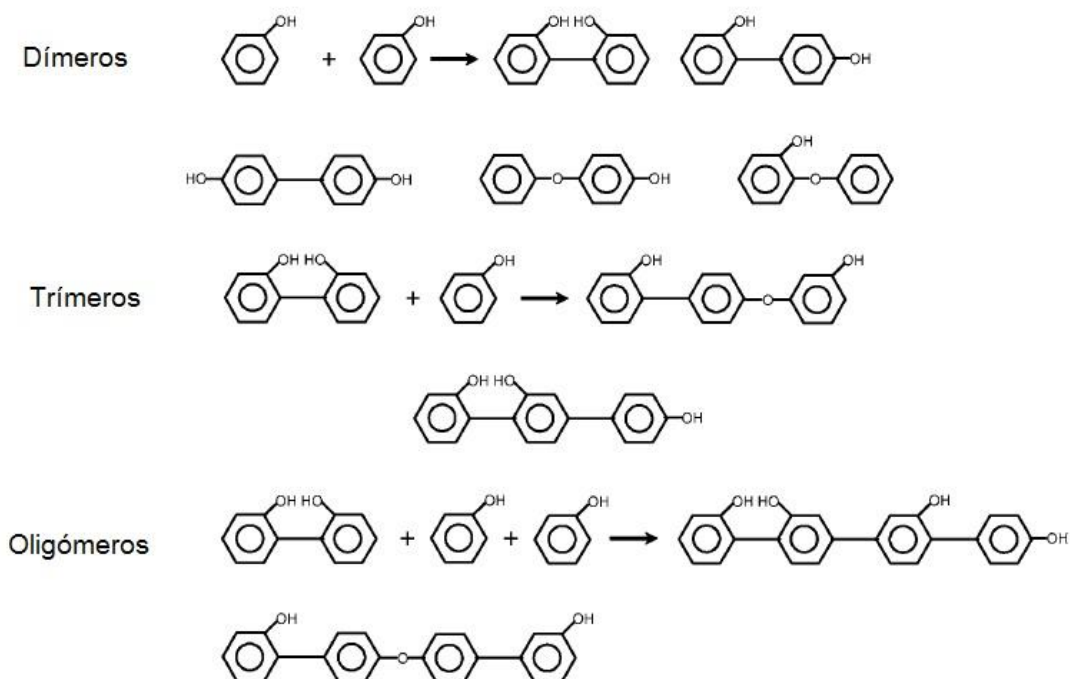


Figura 2.13: Mecanismos de formação de polímeros por acoplamento oxidativo. Adaptado [65]

O radical fenóxido, quando captura um grupo hidróxido na posição livre no anel aromático, forma hidroquinona e/ou catecol (percurso 2). Através de um equilíbrio, há formação de *p*-benzoquinona e/ou *o*-benzoquinona.

Por fim, dá-se a abertura do anel aromático, originando ácidos alifáticos biodegradáveis, que serão então mineralizados (**Figura 2.14**).

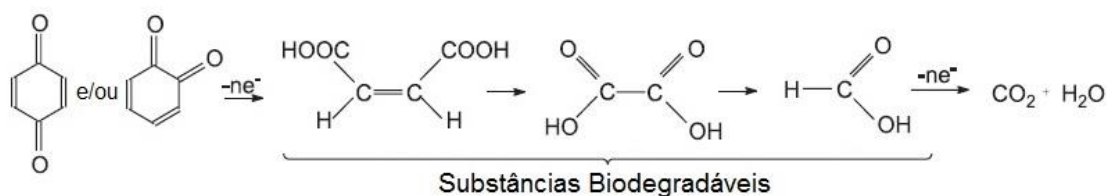


Figura 2.14: Abertura do anel aromáticos em ácidos alifáticos simples. Adaptado [65]

2.8. Técnicas de Caracterização

2.8.1. Adsorção de Gases

De acordo com a IUPAC, os poros de um catalisador podem ser agrupados em três grupos, tendo em conta o seu tamanho L (diâmetro de um poro cilíndrico ou largura de uma fenda):

- Microporos, com $L < 2$ nm;
- Mesoporos, com $2 < L < 50$ nm;
- Macroporos, com $L > 50$.

Estes parâmetros são normalmente calculados a partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção física de um gás.

A isotérmica de adsorção de uma substância sobre um adsorvente, previamente desgasificado, é a função que relaciona a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, a uma temperatura constante. As isotérmicas são apresentadas com uma representação gráfica, dos valores das quantidades adsorvidas em função da pressão relativa P/P_0 , a forma da isotérmica está directamente relacionada com o tipo de porosidade apresentada pelo sólido [1].

Em 1940, Brunauer, Deming, Deming e Teller propuseram uma classificação de isotérmicas de adsorção em cinco tipos. Mais tarde foi incluído um sexto tipo de isotérmica (Figura 2.15).

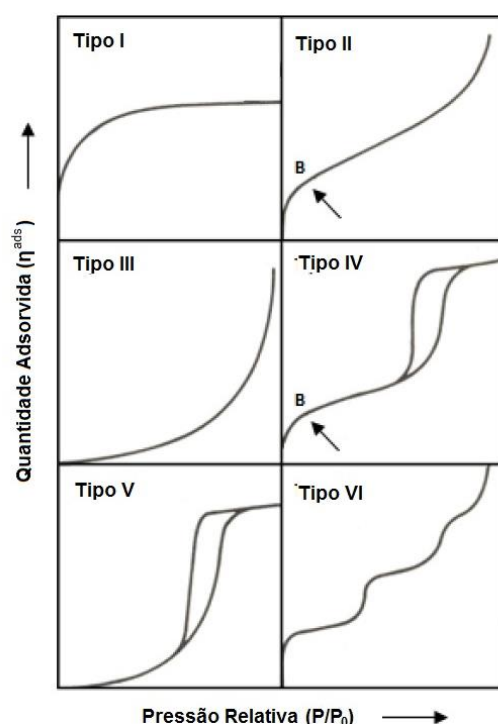


Figura 2.15: Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção, adaptado [1]

- As isotérmicas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que se começa a definir a partir de pressões relativas baixas. É característica de materiais essencialmente microporosos. O patamar corresponde ao enchimento completo de microporos e, portanto a sua altura é proporcional ao volume de microporos. Este tipo de isotérmicas está também associada ao fenómeno de adsorção química, onde o valor limite corresponde à adsorção de uma monocamada nos centros activos.
- As isotérmicas do tipo II e III são características de adsorção em multicamada. Estão associadas a materiais não porosos (a adsorção dá-se apenas na superfície geométrica do sólido), macroporos (em que a condensação capilar ocorre próxima da unidade não sendo detectável experimentalmente) e mesoporos do tipo fenda, entre placas paralelas, (em que a condensação só pode acontecer próximo da pressão de saturação). O patamar da isotérmica do tipo II, a pressões relativas baixas, corresponde ao enchimento da primeira camada e à presença de microporos
- As isotérmicas do tipo IV e V apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicando a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido. Para este tipo de isotérmicas pode utilizar-se a regra de Gurvitch para estimar o volume de poros ($V_p = n_{sat}^a V_M^l$ em que n_{sat}^a corresponde à quantidade máxima adsorvida, lida no patamar, e V_M^l o volume molar do adsorvido no estado líquido). Estas isotérmicas são características de materiais mesoporos cilíndricos, cónicos e em forma de tinteiro (poros em que a condensação capilar pode ocorrer a pressões inferiores à unidade). O patamar no tipo IV está associado à presença de microporos
- As isotérmicas do tipo VI, também conhecida por isotérmica em degraus, ocorrem em superfícies uniformes não porosas. Cada degrau (ou patamar) corresponde à adsorção de uma camada. A altura de cada degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

As isotérmicas do tipo III e V não são comuns e são características de interacções gás-sólido fracas.

A histerese, ilustrada no tipo IV e V na **Figura 2.15**, está associada com diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e durante a evaporação do líquido dos poros. Este fenómeno faz com que o caminho de adsorção e dessorção de gás não coincidam. O tipo de histerese também permite retirar conclusões interessantes quanto ao tipo de poros do catalisador (**Figura 2.16**).

- A histerese tipo H1 é caracterizada por 2 ramos da isotérmica quase paralelos. Estes serão tanto mais verticais quanto mais estreita for a distribuição de tamanho de mesoporos. O tipo de mesoporos que se adequa é o de cilindros de abertos nas duas extremidades. Este tipo de histerese está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e ordenadas de forma regular.
- Na histerese tipo H2 o ramo de dessorção é praticamente vertical. Este tipo de histereses é típico de poros com um gargalo estreito e corpo largo, isto é, poros em forma de tinteiro.
- A histerese tipo H3 apresenta 2 ramos da isotérmica assintóticos relativamente à vertical $P/P_0=1$. É característica de agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.
- A histerese tipo H4 apresenta 2 ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores de abcissa. É frequente em poros estreitos em fenda.

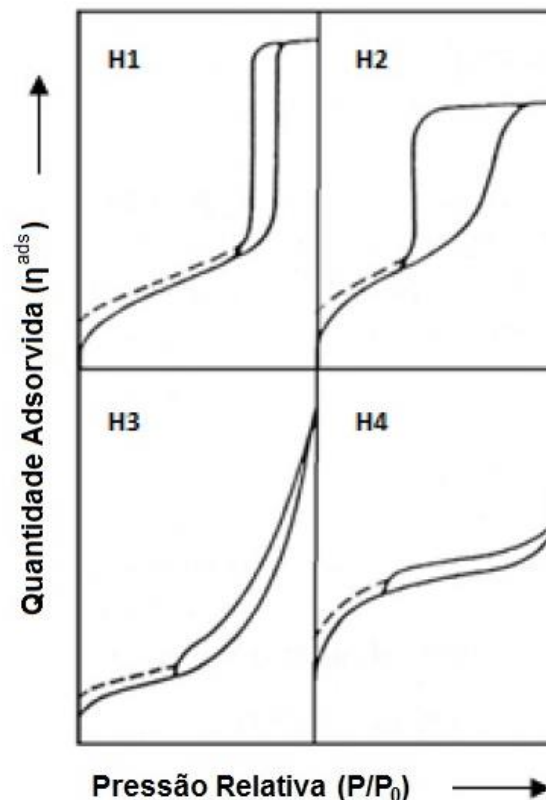


Figura 2.16: Tipos de histereses, adaptado [1]

2.8.1.1. Método de B.E.T.

Em 1938, S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller propuseram um modelo (modelo B.E.T.) que permite descrever a área superficial de materiais finamente divididos e porosos. Este modelo admite um equilíbrio dinâmico entre a adsorção e dessorção, no entanto inclui a possibilidade de se formarem multicamadas adsorvidas. A equação do modelo B.E.T. assume um conjunto de hipóteses na sua dedução:

- A velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção em cada camada;
- O calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação do vapor;
- No caso de $p = p_0$, o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito.

Na sua forma linear, a equação de B.E.T. tem o seguinte aspecto:

$$\frac{p/p_0}{V \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot p/p_0 \quad \text{Eq. 1}$$

em que V é o volume adsorvido à pressão relativa p/p_0 em equilíbrio, V_m é o volume adsorvido necessário para preencher uma monocamada e C é a constante de B.E.T., relacionada com a energia de adsorção da primeira camada.

A equação de B.E.T. descreve bem as isotérmicas experimentais numa gama restrita de pressões relativas, tipicamente no intervalo $0,05 < p/p_0 < 0,3$. Uma vez desenhado o gráfico da isotérmica, tendo em consideração a gama de restrição, obtém-se uma recta de declive $m = (C - 1)/V_m \cdot C$ e ordenada na origem $b = 1/V_m \cdot C$. Rearranjando estes dois coeficientes consegue-se encontrar o valor de V_m e C :

$$\begin{cases} m = \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \\ b = \frac{1}{V_m \cdot C} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_m = \frac{1}{m+b} \\ C = \frac{m}{b} + 1 \end{cases} \quad \text{Eq. 2}$$

A área de B.E.T. é então calculada pela seguinte equação:

$$A_{BET} = V_m \cdot N_A \cdot a_m \quad \text{Eq. 3}$$

em que N_A corresponde ao número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a_m é a área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada, que para o caso do azoto a 77 K é de $0,162 \text{ nm}^2$ [66].

2.8.1.2. Método-t

A comparação da isotérmica de um material microporos com uma isotérmica tipo II é a técnica do método-t, do modo que foi proposto por Lippens e de Boer [67] [68].

Neste método, desenha-se uma curva-t (t-plot) de volume de gás adsorvido como função de t, ou seja, da espessura padrão da multicamada num material não poroso de referência a uma dada pressão relativa p/p_0 . Estes valores de t são calculados através de uma equação de espessura, que descreve a curva padrão. Uma dessas equações é a de Harkins-Jura:

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(\frac{p}{p_0})} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 4}$$

Através do declive m e da ordenada na origem b do gráfico-t, calcula-se a área superficial externa e o volume microporoso, respectivamente, utilizando as seguintes equações:

$$A_t(m^2/g) = m \times 15,47 \quad \text{Eq.5}$$

$$V_{micro}(cm^3) = b \times 0,001547 \quad \text{Eq. 7}$$

Obtém-se também a área microporosa com:

$$A_{micro} = A_{BET} - A_t \quad \text{Eq. 8}$$

2.8.1.3. Método de Dubinin-Radushkevich

A equação de Dubinin-Radushkevich é uma expressão muito utilizada na descrição da adsorção física em sólidos microporosos, especialmente materiais carbonosos. Esta equação tem uma base semi-empírica e admite que o potencial de adsorção varia com a temperatura. Só deve ser aplicada para intervalos de pressão relativa significativamente baixas ($p/p_0 < 0,01$) [68]-[69][70]

Com esta técnica é possível obter informações sobre a microporosidade estreita, mais concretamente a sua área (A_{DR}) e volume (V_{DR}) de microporos estreitos, através da aplicação do modelo de Dubinin-Radushkevich (DR).

Na sua forma linear, a equação DR tem o seguinte aspecto:

$$\log W = \log W_0 - \frac{B \cdot T^2}{\beta} \cdot \log^2 \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad \text{Eq. 9}$$

em que W representa o volume adsorvido à pressão relativa p/p_0 , expresso na sua forma líquida, W_0 o volume microporoso (V_{DR}), B uma constante independente da temperatura relacionado com a textura porosa do sólido, β o coeficiente de afinidade (de valor 0,35 para o dióxido de carbono) e T a temperatura do ensaio.

Da representação gráfica de $\log W$ em função de $\log^2(p_0/p)$ calcula-se o volume microporoso e a área microporosa a partir da ordenada na origem, usando as seguintes equações:

$$V_{DR} (cm^3/g) = W_0 \cdot \rho \quad \text{Eq. 10}$$

$$A_{DR} (m^2) = \frac{\sigma \cdot W_0 \cdot N_A}{22414} \quad \text{Eq. 11}$$

em que ρ é a densidade ($0,0018306 \text{ g/cm}^3$ para CO_2), σ a secção eficaz da molécula de adsorbato ($0,17 \text{ nm}^2$ para CO_2) e N_A a constante de Avogadro.

As amostras preparadas neste trabalho foram caracterizadas mediante a aplicação da adsorção-dessorção de azoto a 77 K ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) e da adsorção de dióxido de carbono a 273 K ($0 \text{ }^\circ\text{C}$). Usando os dados da isotérmica de azoto, calculou-se a área de B.E.T. pelo método de B.E.T. e a área e volume de microporos pelo método-t. O método de Dubinin-Radushkevich foi aplicado às isotérmicas de dióxido de carbono para calcular a área e o volume dos ultramicroporos.

2.8.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

O microscópio electrónico de varrimento (*Scanning Electronic Microscope*, SEM em inglês) emprega um feixe de electrões, que vão colidir com a superfície da amostra, previamente metalizada, e libertam electrões secundários. É a partir destes electrões secundários, que se obtém uma imagem num monitor. O feixe de electrões primários é móvel e varre a superfície da amostra. Obtém-se assim uma imagem completa da superfície da amostra a observar (**Figura 2.17**).

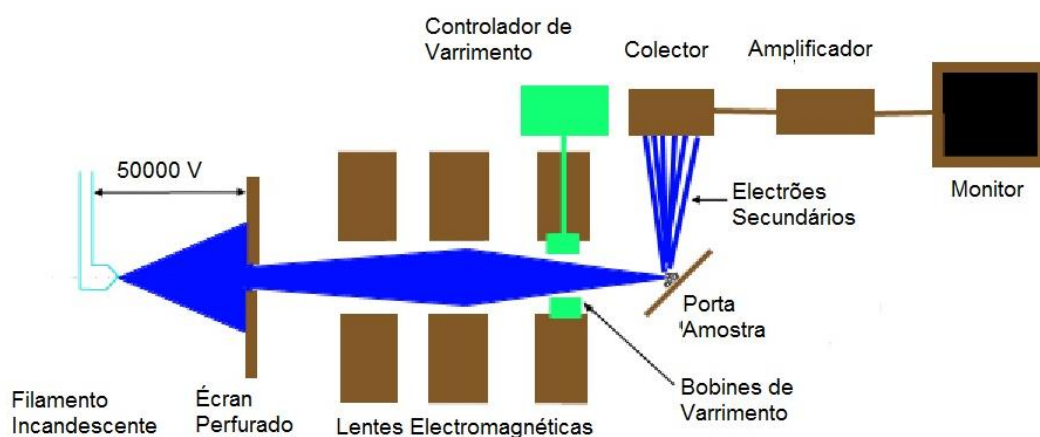


Figura 2.17: Esquema de funcionamento de um Microscópio Electrónico de Varrimento, adaptado [71]

O poder de resolução dos SEM é da ordem dos 10 nm , e a ampliação atinge valores da ordem de $20000\times$.

A preparação do material para ser observado em SEM compreende duas etapas principais: a desidratação e a metalização. Esta última consiste na cobertura da amostra com uma fina camada de um metal, geralmente ouro vaporizado, em vácuo.

2.8.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X (XPS)

A espectroscopia fotoelectrónica de raio-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS em inglês) é a técnica de análise superficial mais usada actualmente. A superfície da amostra a analisar é irradiada com fotões de raio X suaves. Quando existe interacção entre um fotão de energia $h\nu$ num nível de energia de ligação E_B , a energia do fotão é totalmente transferida para um electrão, resultando na emissão de um fotoelectrão com uma energia cinética E_{cin} dada pela seguinte equação:

$$E_{cin} = h\nu - E_B - e\phi \quad \text{Eq.12}$$

em que h é a constante de Planck, ν é a frequência de radiação e $e\phi$ é a função de trabalho do equipamento de XPS, que é pequena e aproximadamente constante. A energia $h\nu$ da fonte de raio X, deverá ser maior que E_B . O electrão emitido pode surgir de um nível de energia interno, ou de uma parte da banda de valência. Para o XPS são importantes as transições dos níveis de energia interno (**Figura 2.18**).

Como não existem dois elementos que partilhem o mesmo conjunto de energias de ligação, a medida das energias cinéticas permite obter uma análise elementar. A equação anterior também indica que qualquer alteração na energia de ligação traduz-se na energia cinética do fotoelectrão. As alterações da vizinhança de um átomo podem providenciar informação química. [72]

Com a técnica de XPS podem analisar-se todos os elementos da tabela periódica, com excepção do hidrogénio e do hélio. Existe uma base de dados onde se podem encontrar as energias de ligação de cada átomo [74].

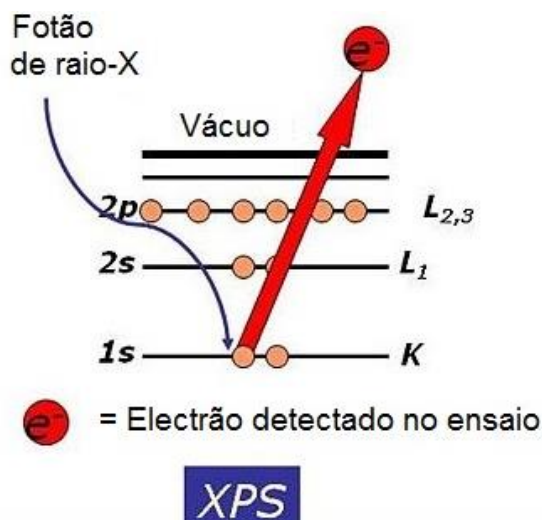


Figura 2.18: Esquema simplificada de transição ocorridas em XPS, adaptada [73]

2.8.4. Dessorção a Temperatura Programada (DTP)

Nos materiais carbonosos, os grupos superficiais oxigenados decompõem-se por aquecimento, libertando CO e CO₂ a temperaturas diferentes. Dependendo das temperaturas a que ocorrem a decomposição destes grupos, é possível proceder à sua caracterização superficial. Na **Figura 2.19** e **Tabela 2.2** apresentam-se os tipos de grupos superficiais e as gama de temperatura em que ocorre a sua decomposição em CO e CO₂.

A dessorção de CO₂ a baixas temperaturas indica a presença de ácidos carboxílicos, enquanto que a dessorção a altas temperaturas revela a existência de grupos lactona. O grupo anidrido decompõe-se em CO e CO₂ entre os 300 e 400 °C e os 600 e 650 °C respectivamente. Os restantes grupos decompõem-se em CO a diferentes temperaturas [75].

Tabela 2.2: Grupos funcionais, gás dessorvido e gama de temperaturas respectiva, adaptada [75]

Grupo Funcional	Gás Dessorvido	Temperatura (°C)
Ácido Carboxílico	CO ₂	100-400
Lactona	CO ₂	350-750
Fenol	CO	600-700
Carbonilo	CO	700-1000
Anidrido Carboxílico	CO + CO ₂	300-400/600-650
Éter	CO	600
Quinona	CO	600-1000

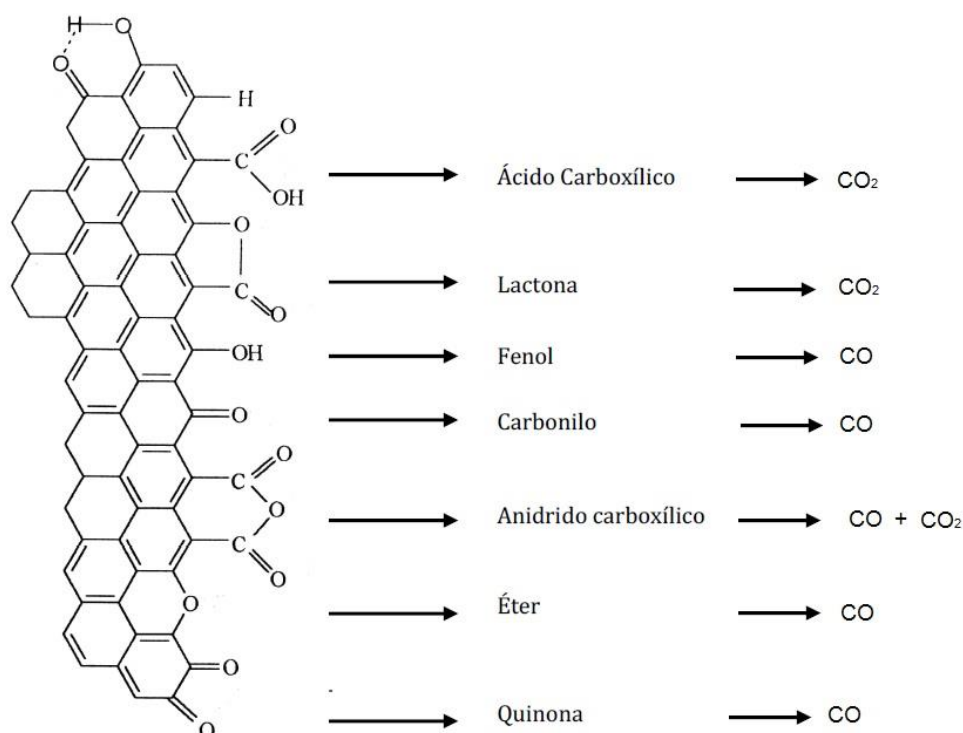


Figura 2.19: Grupos funcionais encontrados na superfície de carvões activado, libertados por DTP, na forma de CO ou CO₂, adaptada [75].

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Fibras de Leninha: H_3PO_4

3.1.1. Electrofiação

Na preparação das soluções para electrofiação, foi utilizada lenhina Alcell[®] como precursor de carbono, etanol (Absolute PRS, Panreac) como agente solvente, e ácido fosfórico (85% Panreac) como agente activante. Utilizou-se uma razão de lenhina:etanol 1:1 w/w de modo a obter uma solução de viscosidade adequada para electrofiação [40]. Na mesma solução adiciona-se também o ácido fosfórico numa razão de impregnação de 1:0,2 w/w lenhina: H_3PO_4 .

Sabendo que a massa de lenhina inicial em cada experiência é 5 g, e a relação de impregnação usada é 0,2, pode calcular-se a quantidade de H_3PO_4 a adicionar, tendo em conta a sua densidade, através das equações presentes no **Anexo 7.1.1**.

Após a preparação da solução, colocou-se o frasco numa placa de aquecimento de modo a manter uma temperatura de 60°C, com uma agitação de 250 rpm. Estas condições são mantidas durante 3 a 4 horas para homogeneizar a solução, impedindo assim a formação de grumos durante a electrofiação.

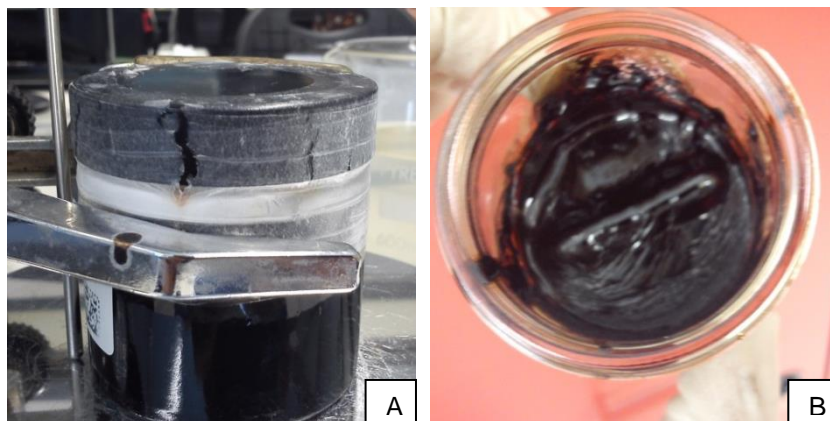


Figura 3.1: (A) Solução de lignina durante a agitação; (B) Solução depois da agitação

A instalação de electrofiação (**Figura 3.2**) é constituída por três componentes principais: uma fonte de tensão de alta voltagem (kV), onde é gerada uma corrente com uma voltagem controlada; um sistema de duas agulhas concêntricas, cujos diâmetros exterior:interior são 1,1:0,8 mm para a agulha exterior e 0,5:0,26 mm para a agulha interior, ligado ao polo positivo do gerador; e uma placa colectora ligada ao polo negativo do gerador e à terra.

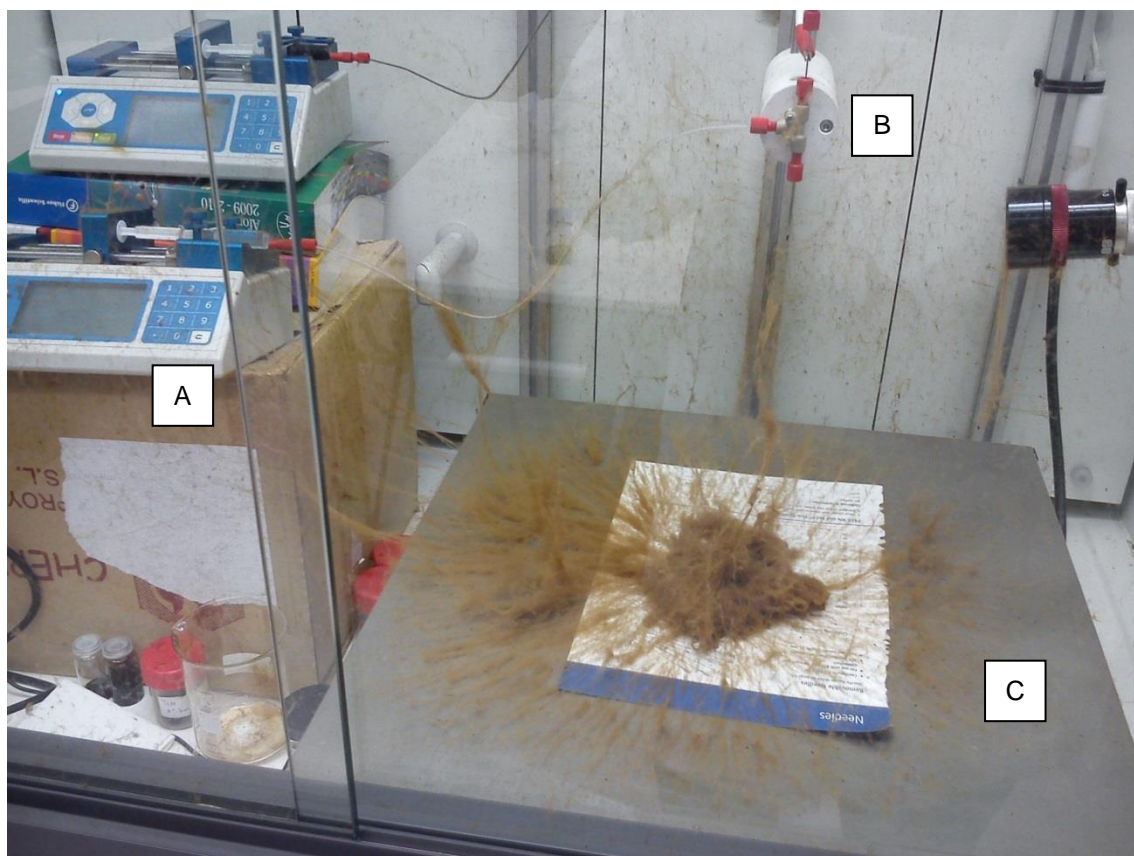


Figura 3.2: Instalação de electrospinning. (A) Bombas; (B) Agulhas; (C) Placa receptora; gerador de potencial não representado

Na configuração coaxial utilizada existem duas agulhas concêntricas (**Figura 3.3**): uma agulha interior por onde escoa a solução de lenhina preparada, e uma agulha exterior por onde escoa etanol. Este etanol na agulha exterior forma uma capa à volta do fluxo de lenhina para compensar as perdas de etanol por evaporação no cone de Taylor e assim evitar a solidificação da solução [12] [40]. Regra geral, o caudal de etanol utilizado corresponde a cerca de 10% do caudal da solução de lenhina.



Figura 3.3: Agulhas em configuração coaxial

O caudal de lenhina, de etanol, voltagem aplicada, distância entre as agulhas e a placa receptora são parâmetros controláveis e ajustados de acordo com cada situação, que influenciam o comprimento e o diâmetro das fibras produzidas.

Passado o tempo de agitação, com uma seringa descartável (5 mL BD™ slip-tip syringe) retirou-se 5 ml da solução, pôs-se o capilar na seringa e colocou-se a seringa na bomba. Na placa receptora foram colocadas folhas de textura plastificada de modo a facilitar a remoção dos novelos formados durante as interrupções da voltagem. O caudal de lenhina utilizado foi 2 ml/h e de etanol 0,2 ml/h e a diferença de potencial aplicada depois de estabilizado o cone de Taylor foi de 18,5 kV (as agulhas a +10 kV e o colector a -8,5 kV). A distância entre as agulhas e o colector é de 35-40 cm.

3.1.2. Estabilização Térmica e Carbonização

Após a recolha das fibras foi realizado um passo de estabilização térmica em ar, numa estufa de 60 °C até 200 °C com uma rampa de aquecimento de 5 °C/min, e manteve-se essa temperatura durante 1 h. O rendimento desta etapa foi calculado através da medição da massa da amostra das fibras antes e depois da estabilização (**Figura 3.4**).

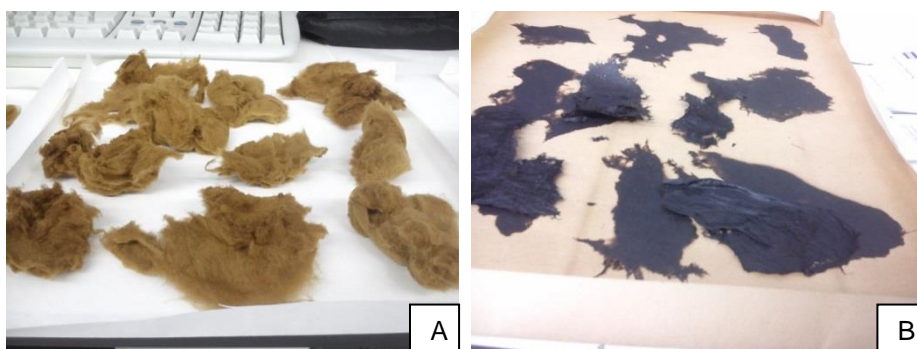


Figura 3.4: Fibras antes (A) e depois (B) da estabilização térmica

À etapa de estabilização térmica, seguiu-se uma etapa de carbonização das fibras estabilizadas.

O sistema de carbonização (**Figura 3.5**) é constituído pelos seguintes elementos: garrafa de azoto, que proporciona o gás inerte; um medidor e controlador de caudal, que permite ajustar o fluxo para manter o sistema inerte; e um forno tubular (Carbolite Furnaces modelo CTF 12/75/700) com um termopar interior de modo a medir a temperatura exacta no centro do tubo.

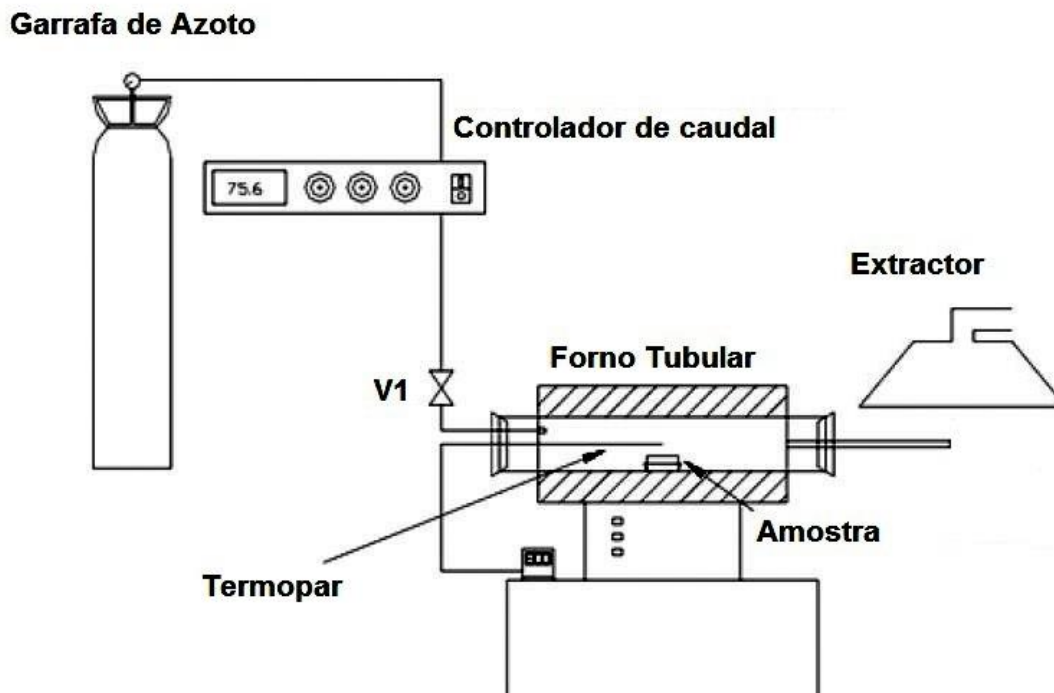


Figura 3.5: Esquema do sistema de carbonização

As fibras foram pesadas e distribuídas num cadinho, que depois é colocado dentro do forno. Utilizou-se azoto como gás inerte (99,999%, Alphagaz) a um caudal de 150 ml(PTN)/min. O programa de temperatura é constituído por uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, até 100 °C temperatura que se mantém durante 15 min, com o objectivo de secar as fibras e remover a humidade do sistema, seguido de um aquecimento até 900 °C, permanecendo nessa temperatura durante 15 min. As fibras, depois de carbonizadas, foram pesadas de modo a calcular o rendimento da etapa (**Figura 3.6**).

Depois de carbonizadas, as fibras são denominadas LF02900, em que LF significa *Lignin Fibers*, 02 representa a razão de impregnação de Lenhina:H₃PO₄ 1:0,2 e 900 a temperatura a que foi realizada a carbonização das fibras.



Figura 3.6: Fibras depois de carbonizadas

3.1.3. Lavagem

Durante a etapa de carbonização dá-se o desenvolvimento de microporosidade, e como tal, haverá moléculas de agente activante presos nesses micróporos. Assim é necessário lavar as fibras carbonizadas de modo a remover o máximo de ácido fosfórico da sua estrutura porosa. As fibras foram lavadas com água destilada a 60 °C, utilizando um funil de Büchner, um Kitasato (**Figura 3.7**) e um medidor de pH até se obter um pH próximo do da água destilada (neutro).



Figura 3.7: Lavagem de fibras

As fibras LF02900 foram colocadas no sistema de filtração a vácuo, onde se fez passar 80 ml de água destilada a 60 °C quatro vezes, num total de 320 ml. Mediu-se o pH da água filtrada. Repetiu-se este procedimento até o pH da água filtrada ser aproximadamente igual ao da água destilada. Foram gastos aproximadamente 2 L de água até ter sido obtido o pH neutro. As fibras lavadas, agora denominadas LF02900W, foram secas numa estufa durante 8 h a 80 °C.

3.2. Fibras de Lenhina:H₃PO₄ dopadas com Zircónio

O método de dopagem das fibras de lenhina:H₃PO₄ consiste em adicionar o precursor de zircónio à solução inicial antes da electrofiação. Na preparação das primeiras fibras dopadas (**Tabela 7.1** e **Tabela 7.2** em anexo) foi usado como precursor de zircónio uma solução de acetato de zircónio diluída em ácido acético, Zr⁴⁺·xCH₃COOH, 16 %p/p Zr (Sigma Aldrich), densidade 1,279 g/cm³.

Para calcular o volume de acetato de zircónio diluído em ácido acético que permite conseguir a razão de impregnação desejada, assumiu-se que a percentagem de fósforo elementar presente nas fibras é 1 % p/p e que a razão de impregnação fósforo:zircónio (P:Zr)

seria 1:1. O volume de precursor, $0,719 \text{ cm}^3$, foi calculado recorrendo às equações do **Anexo 7.1.2.1**.

Foram também efectuados estudos utilizando polivinilpirrolidona (PVP, $PM=1300000$, Sigma Aldrich) como aditivo ao acetato de zircónio diluído em ácido acético [39]. Para preparar 3 gramas de solução de acetato de zircónio com 6%p/p de polivinilpirrolidona adicionou-se $0,18 \text{ g}$ de PVP a $2,205 \text{ cm}^3$ de precursor. A solução foi agitada durante 4 h, sem aquecimento. Os cálculos das quantidades dos reagentes usados na preparação da solução de acetato de zircónio com PVP, assim como a massa desta mesma solução, necessária para respeitar a razão de fósforo:zircónio podem ser encontradas no **Anexo 7.1.2.2**.

Depois da utilização da solução de acetato de zircónio diluído em ácido acético com polivinilpirrolidona em electrofiação, preparou-se outra solução semelhante à inicial, ou seja, sem a polivinilpirrolidona, e reduziu-se a percentagem de fósforo superficial para 0,5 %p/p.

Após alguns ensaios, alterou-se o precursor de zircónio, passando a usar-se o n-propóxido de zircónio (IV), $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, 70% em peso em 1-propanol (Aldrich Chemistry) de densidade $1,044 \text{ g/cm}^3$. Esta alteração teve como base a semelhança entre os solventes usados (etanol no caso da lenhina e propanol no caso do zircónio), considerando que a mistura entre estas duas soluções teria uma maior eficácia na homogeneização da solução final.

Para calcular o volume de n-propóxido de zircónio em 1-propanol de modo a conseguir a razão de impregnação desejada, considerou-se que a percentagem de fósforo elementar presente nas fibras é 0,5 % p/p e que a razão de impregnação fósforo:zircónio (P:Zr) seria 1:1. O volume necessário de precursor utilizado foi $2,205 \text{ cm}^3$ e foi calculado usando os cálculos presentes no **Anexo 7.1.2.3** tendo em consideração os parâmetros apresentados.

As fibras dopadas foram preparadas utilizando o mesmo procedimento das fibras não dopadas. No entanto, houve algumas alterações ao procedimento: o tempo de agitação da solução passou para 6 a 7 horas de agitação; o caudal de solução utilizado foi 4 ml/h e de etanol $0,4 \text{ ml/h}$ e a diferença de potencial aplicada depois de estabilizado o cone de Taylor foi de 19 kV (as agulhas a $+9 \text{ kV}$ e o colector a -10 kV). A temperatura de carbonização utilizada foi de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, a qual foi mantida durante 2 h. Na etapa de lavagem foram usados cerca de 5 L de água destilada. Depois de preparadas, carbonizadas e lavadas, as fibras dopadas com zircónio são denominadas LF02ZP05-1W, em que LF significa *Lignin Fibers*, 02 a razão de impregnação Lenhina: H_3PO_4 , ZP significa Zirconium Propoxide, 05 a percentagem de fosforo elementar na superfície das fibras e 1 a razão de zircónio para fosforo.

Uma vez preparadas as fibras com razão de impregnação fósforo:zircónio 1:1, prepararam-se fibras com o dobro da razão, 1:2. Os caudais usados foram 5 ml/h e $0,35 \text{ ml/h}$ de solução e de etanol, respectivamente. A lavagem foi feita com aproximadamente 1 L de água destilada. Estas fibras são denominadas LF02ZP05-2W.

As fibras dopadas com zircónio foram carbonizadas a 500 °C porque, para impedir transição da estrutura tetragonal do zircónio para a monoclinica, é necessário não exceder os 600 °C. Esta transição é indesejável porque a fase tetragonal apresenta valores de conversão de metanol em estado estacionário superiores e maior selectividade a produção de dimetil éter (DME), contrariamente à fase monoclinica cuja selectividade está direccionada para a produção de gás de síntese. [39].

3.3. Técnicas de Caracterização

Depois de preparadas, as fibras são submetidas a uma serie de análises de modo a conseguir fazer uma caracterização textural e da química superficial.

Para a caracterização textural das amostras foi aplicada a técnica de adsorção de gases, mais concretamente, a adsorção/dessorção de azoto a 77 K (-196 °C) e a adsorção de dióxido de carbono a 273 K (0 °C).

A química superficial das fibras foi analisada através de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio X (XPS) e Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

3.3.1. Adsorção de Gases

3.3.1.1. Isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K (-196 °C)

A adsorção de azoto é feita a 77 K (-196 °C), que corresponde à temperatura de saturação deste gás à pressão atmosférica (P_0). A análise foi realizada num equipamento automático ASAP 2020 da marca Micromeritics®.

3.3.1.2. Isotérmicas de adsorção de CO₂ a 273 K (0 °C)

A adsorção de dióxido de carbono é feita a 273 K (0 °C), e com a isotérmica obtida consegue-se aceder a informação sobre os ultramicroporos. O equipamento utilizado nesta análise foi um Autosorb-1™ da marca Quantachrome™

Ambas as análises de adsorção de gases foram realizadas pela *Unidad de Análisis de Sólidos Porosos* pertencente à *Área de Análisis Químico y Caracterización de Materiales* dos *Servicios Centrales de Apoyo á la Investigación* da *Universidad de Málaga*.

3.3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

O equipamento utilizado nesta análise foi um JSM-6490LV Scanning Electron Microscope da marca JEOL, presente na *Unidad de Microscopía Electrónica de Barrido* pertencente à *Área de Microscopía* dos *Servicios Centrales de Apoyo á la Investigación* da *Universidad de Málaga*.

3.3.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X (XPS)

O equipamento utilizado nesta análise foi um Sistema ESCA 5701 de marca Physical Electronics, com radiação MgK α de 1253,6 eV.

A análise foi efectuada *Unidad de Espectroscopía fotoelectrónica de Rx* pertencente à *Área de Análisis Químico y Caracterización de Materiales* dos *Servicios Centrales de Apoyo á la Investigación* da *Universidad de Málaga*.

3.3.4. Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Numa experiência de dessorção a temperatura programada (TPD), a amostra é aquecida de modo progressivo sob um fluxo de gás inerte, o que vai provocar a decomposição dos grupos oxigenados superficiais. Esta decomposição vai libertar monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂) a diferentes temperaturas.

As análises de TPD foram realizadas fazendo uso de um reactor de quartzo tubular colocado no interior de um forno eléctrico usando azoto com gás de arraste a um caudal de 200 ml(PTN)/min. Uma pequena quantidade de amostra (aprox. 25 mg) foi colocada entre dois bocados de lã de vidro dentro do reactor, para não ser arrastado com a passagem do fluxo de N₂. O reactor foi aquecido desde a temperatura ambiente até 900 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. As quantidades de CO e CO₂ foram medidas e registadas em analisadores de gases usando infravermelhos não dispersivo (NDIR, Ultramat 22 da marca Siemens).

3.4. Oxidação Electroquímica

As experiências preliminares de oxidação electroquímica foram levadas a cabo numa célula electroquímica do tipo filtro-prensa, constituinte da instalação representada na **Figura 3.8**.

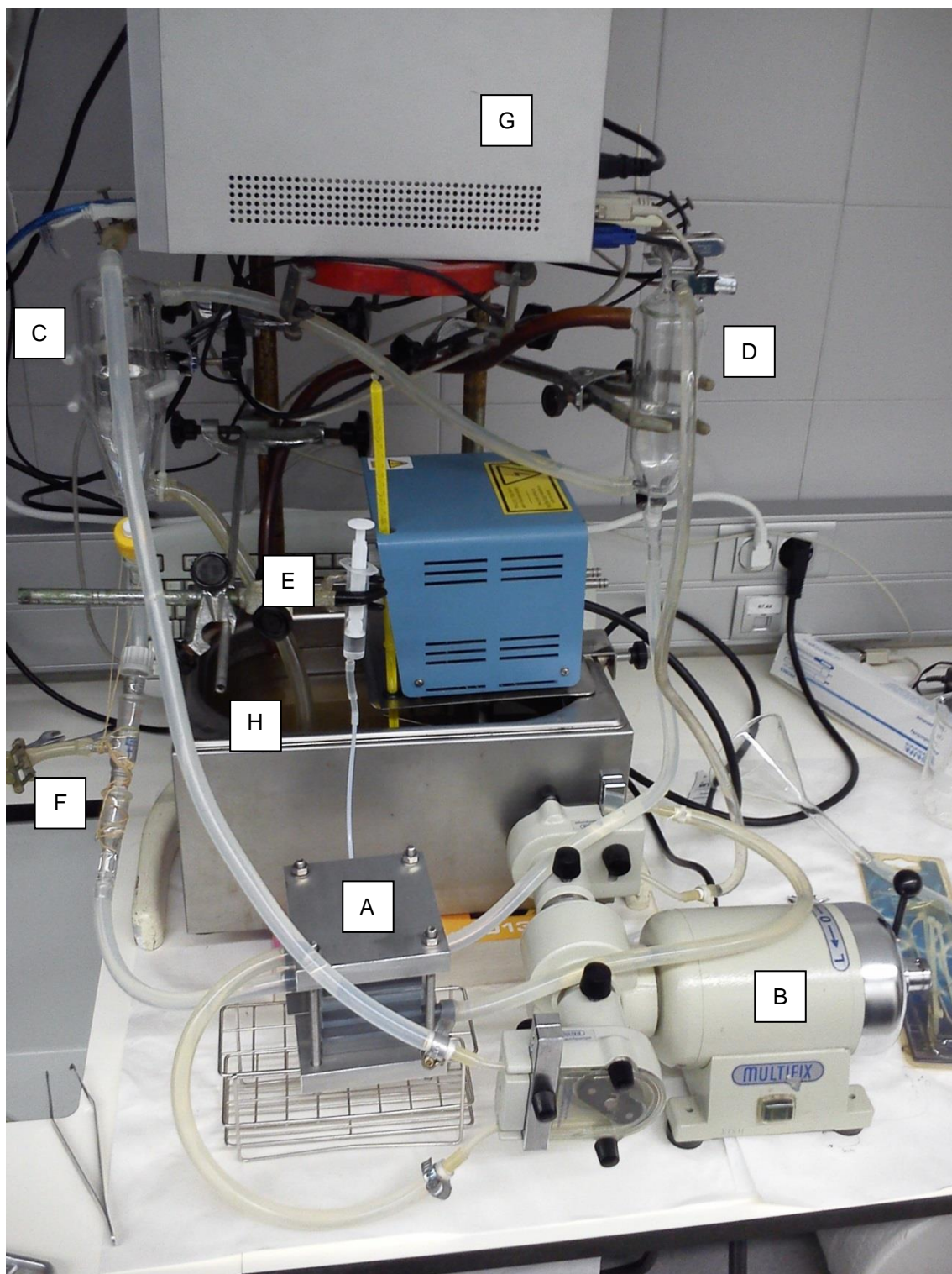


Figura 3.8: Instalação de experiências electroquímicas

A instalação é constituída por:

- Fonte de alimentação de corrente contínua (Vellman PS3005D) capaz de gerar uma corrente de 0-30 V e de 0-10 A (não representada);
- Célula electroquímica tipo filtro-prensa (**Figura 3.8 A**);
- Bomba peristáltica (Typ M 80 da marca Multifx), para circulação dos electrólitos (**Figura 3.8 B**);
- Depósitos dos electrólitos encamisados (**Figura 3.8 C e D**) que permitem manter a temperatura dos electrólitos constante ao longo da experiência através da passagem de um óleo (**Figura 3.8 H**);
- Eléctrodo de referência (HI 5313 Reference Ag/AgCL da marca HANNA Instruments) (**Figura 3.8 E**, eléctrodo não representado; **Figura 3.14 B**);
- Saída/Torneira para retirar amostras (**Figura 3.8 F**, **Figura 3.11 A**);
- Multímetro (Protek 506 True RMS Digital Multimeter DMM) e computador, para registar valores de tempo, voltagem, amperagem e controlar a fonte de alimentação (**Figura 3.8 G**).

A instalação foi montada de raiz, adaptada e optimizada no decorrer deste trabalho de tese, com o objectivo de incorporar a célula electroquímica, os depósitos dos electrólitos e o banho termostático.

O primeiro passo da montagem foi testar os tubos e adaptações necessárias ao bom funcionamento da bomba peristáltica. O diâmetro exterior máximo admitido pela bomba é muito inferior ao diâmetro interno mínimo necessário para fazer as ligações entre os depósitos e os compartimentos da célula electroquímica. A **Figura 3.9** ilustra algumas das adaptações à tubagem.

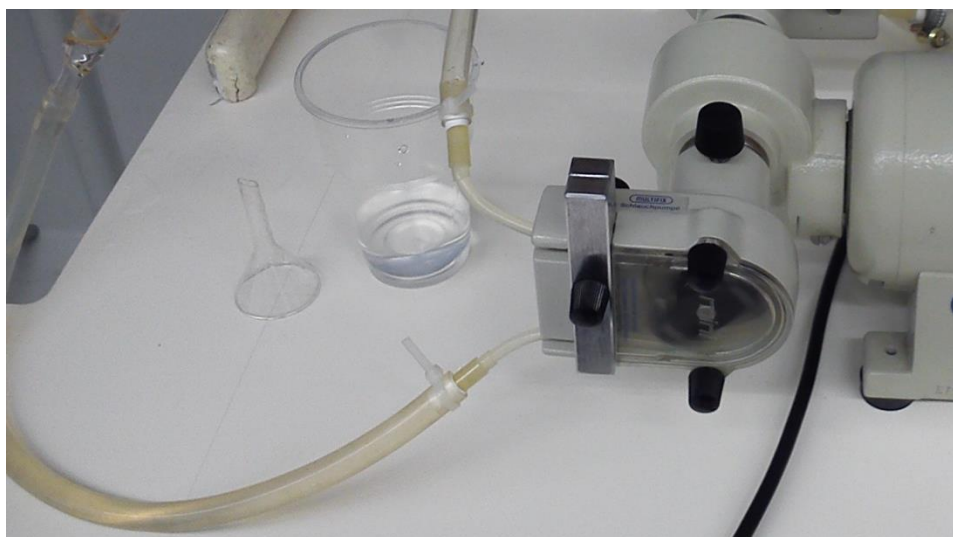


Figura 3.9: Teste das tubagens, e adaptações e funcionamento da bomba

Uma vez adaptada a tubagem, procedeu-se à prova de circulação dos líquidos e volumes utilizados. Na **Figura 3.10** pode observar-se a diferença de volume útil entre os dois depósitos. O depósito de maior volume é um reactor CSTR de 500 ml, encamisado, com três entradas e uma saída de fundo, e o depósito de menor volume é um frasco lavador de gases de 100 ml, encamisado, com saída de fundo. Esta configuração faz com que, para uma quantidade igual de líquido em ambos os depósitos, a área de contacto entre o óleo de estabilização térmica e o líquido dentro do depósito seja mínima. Para contrabalançar este efeito recorreu-se à utilização de dois depósitos do mesmo volume útil (**Figura 3.8**). Considerando as diferenças de volume entre os dois circuitos da instalação, a diferença entre as áreas de contacto em cada um dos depósitos (durante os ensaios) pode ser considerada nula.

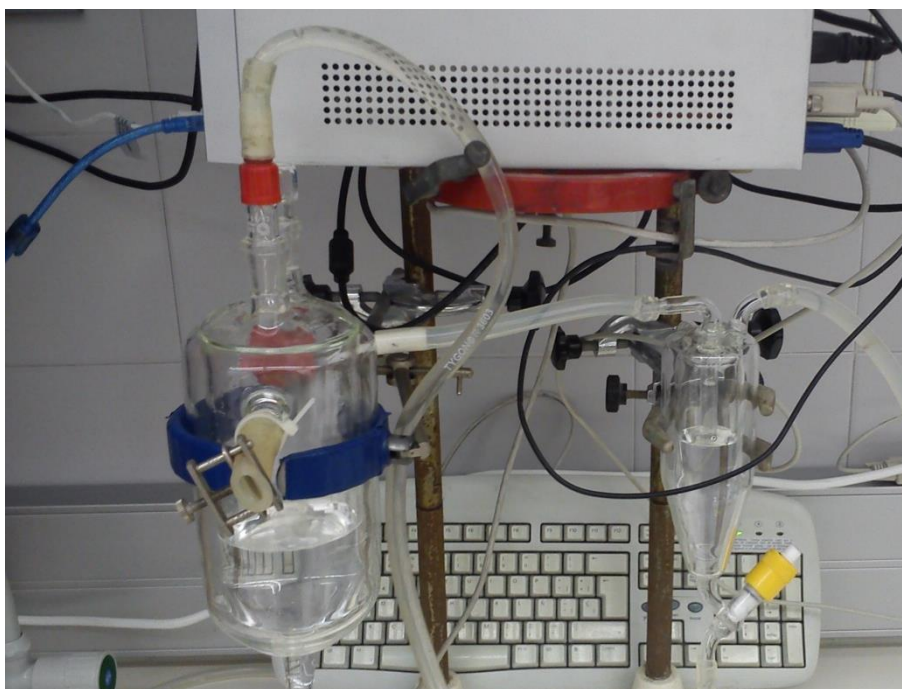


Figura 3.10: Depósitos dos electrólitos

Por fim, o ultimo passo na montagem foi a implementação de uma torneira para retirar amostras do circuito de oxidação, e uma entrada para devolver essas amostras ao circuito depois de retirada uma quantidade e medição da concentração de reagente e produtos. A torneira para retirar amostra é uma simples ligação em T com uma válvula de pinça (**Figura 3.11 A**). A devolução da amostra retirada é feita através de um funil conectado ao topo do depósito (**Figura 3.11 B**). Dado que o circuito é fechado, ao colocar a amostra retirada no funil, esta não vai escoar para o depósito pois não existe nenhuma saída de ar para compensar o volume que entra no sistema. Para solucionar este problema, foi introduzido um tubo de diâmetro externo inferior ao diâmetro interno da entrada do depósito, o que vai criar uma saída de ar do sistema. Assim, quando adicionado o volume de amostra retirado, irá sair um mesmo volume de ar de dentro do depósito, permitindo o escoamento da amostra.

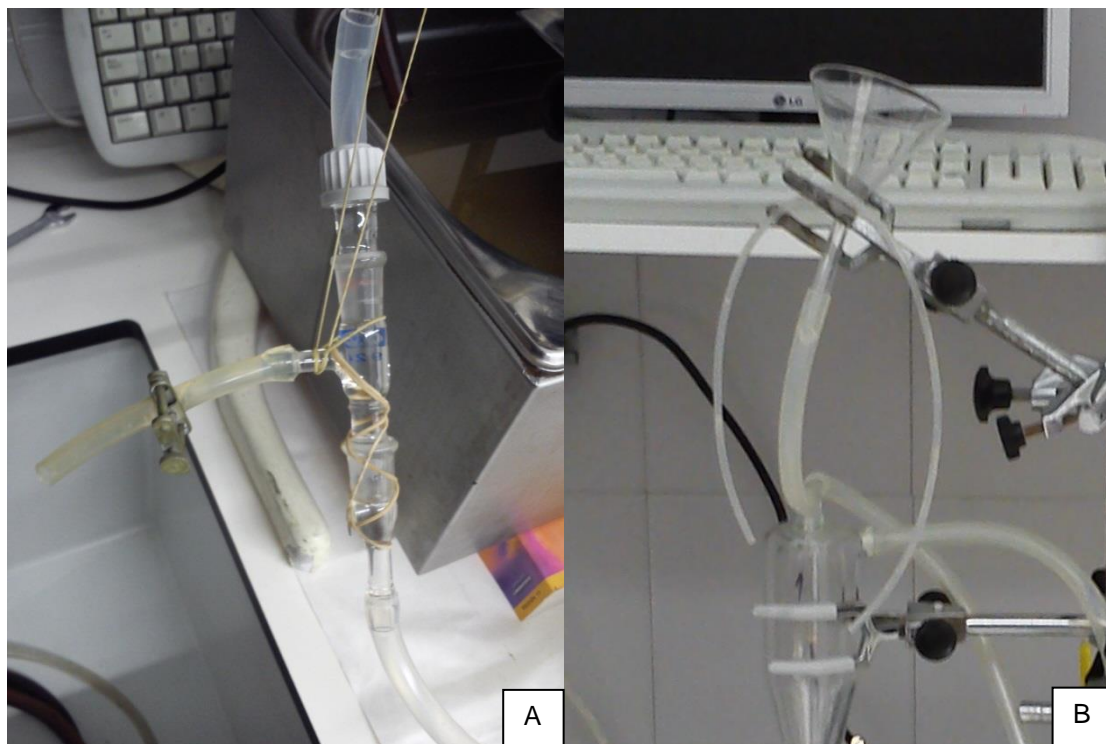


Figura 3.11: (A) Torneira tira amostra; (B) Entrada do depósito.

A célula electroquímica é o centro de qualquer processo electroquímico, e a sua eficácia depende de factores como geometria, distribuição hidráulica, de corrente, de potencial, etc.

De entre os vários tipos de células electroquímicas, a usada nesta instalação é uma célula do tipo filtro-prensa com uma área plana de eléctrodo de 20 cm^2 (**Figura 3.12**). Neste tipo de célula os electrólitos são bombeados através dos compartimentos definidos por dois eléctrodos (células sem divisão) ou por um eléctrodo e uma membrana (células com divisão), como é o caso da célula desta instalação.

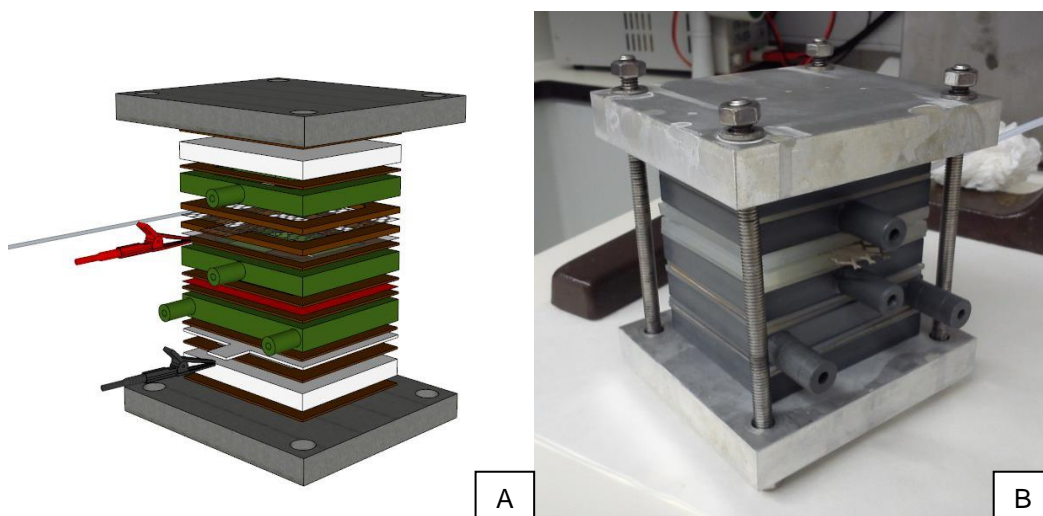


Figura 3.12: Célula filtro-prensa (A): Modelo; (B): Real.

Existem dois eléctrodos nesta célula: um eléctrodo em forma de grelha feito de titânio platinizado (**Figura 3.13 A**), sobre o qual se vão depositar as fibras e onde se vai dar a reacção de oxidação; e um eléctrodo de aço inox (**Figura 3.13 B**) onde se vai dar a reacção de redução.

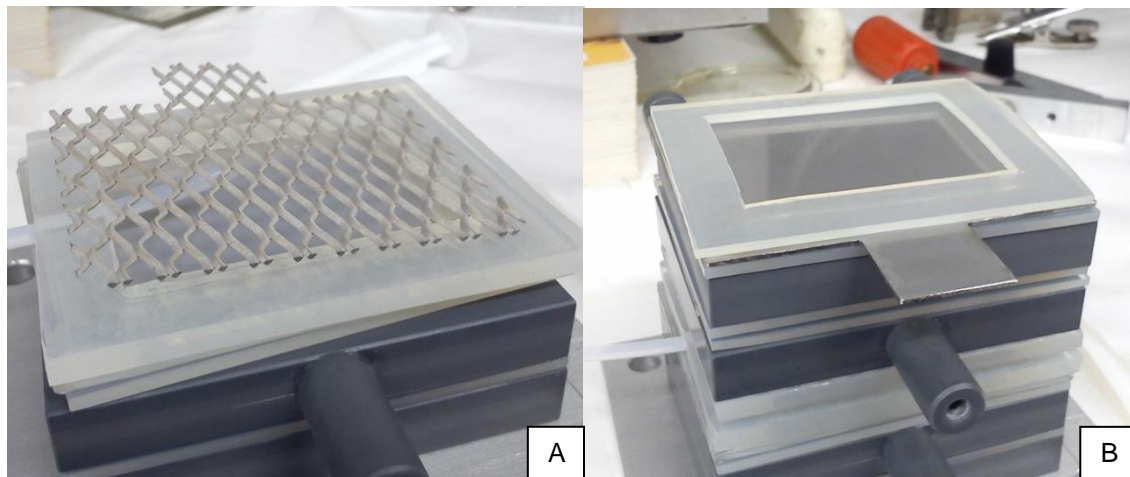


Figura 3.13: (A) Eléctrodo de titânio platinizado; (B) Eléctrodo de aço inox.

A separação dos compartimentos é feita recorrendo a uma membrana (**Figura 3.12 A**, membrana vermelha) aniónica ou catiónica, dependendo da natureza dos eléctrodos, impedindo a sua mistura. Esta membrana impede a mistura dos electrólitos, evitando a contaminação do electrólito não contaminado, mas permite a troca de electrões de modo a manter o equilíbrio eléctrico no sistema.

De modo a conseguir exercer controlo sobre o processo em qualquer instante é necessária a utilização de um eléctrodo de referência. Para tal, existe um tubo capilar que proporciona o contacto entre electrólito do compartimento onde se dá a oxidação e o eléctrodo de referência (**Figura 3.14 A**).

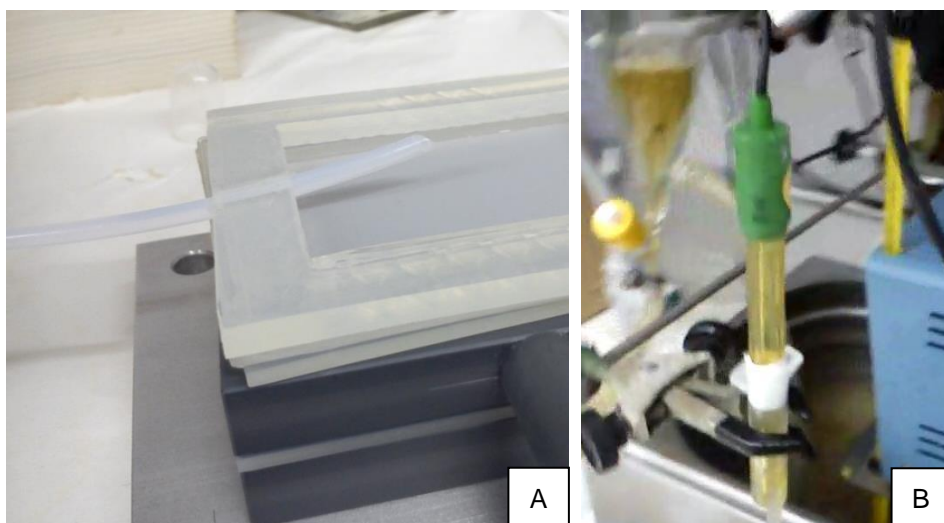


Figura 3.14: (A) Tubo capilar de acesso ao (B) eléctrodo de referência

Os ensaios realizados nesta instalação são considerados como preliminares, tendo sido efectuados com o objectivo de testar a instalação e a incorporação das sub-micro fibras na célula electroquímica. Assim foi levada a cabo a oxidação electroquímica de fenol em meio ácido (H_2SO_4 1 M) e em meio básico (NaOH 1 M). A redução da concentração de fenol e a formação de alguns produtos de oxidação foi observada por espectroscopia UV-Vis (ultravioleta-visível) num Cary® 50 UV-Vis Spectrophotometer da marca Varian, Inc./Agilent Technologies. Esta técnica de determinação é limitada à natureza dos compostos presentes na amostra, neste caso, apenas serão visíveis no espectro de UV-Vis o fenol, hidroquinona e benzoquinona.

Antes de se iniciarem as experiências, teve que ser feita uma recta de calibração para o fenol no meio a utilizar, para se poder relacionar o comprimento de onda do fenol e a intensidade do sinal com a sua concentração. Assim foram preparadas soluções padrão de fenol em meio ácido, partindo de uma solução-mãe de 100 ppm fenol em H_2SO_4 1 M. O volume de H_2SO_4 (ACS reagent, 95.0-98.0%) a retirar para fazer 100 ml de solução-mãe é 5,519 ml e a massa de fenol necessário para fazer os 100 ppm é 10 mg. Os cálculos referentes a esta preparação encontram-se no **Anexo 7.1.3.1**.

Uma vez preparada a solução-mãe, foram feitas diluições com H_2SO_4 de modo a obter concentrações que estejam contidas no intervalo de linearidade da Lei de Lambert-Beer (0-50 ppm), resumidas na seguinte tabela.

Tabela 3.1: Padrões de Fenol

Concentração (ppm)	V_{SolMae} (ml)
0	0,0
5	0,5
10	1,0
15	1,5
20	2,0
30	3,0
40	4,0
50	5,0

Depois de preparados os padrões, analisou-se cada um deles, medindo a intensidade no comprimento de onda do fenol em H_2SO_4 (269,45 nm) e elaboraram-se gráficos como os exemplificados nas **Figura 3.15** e **Figura 3.16**. A equação da linha de tendência permite relacionar a intensidade da banda do fenol com a sua concentração, controlando assim o progresso da reacção de oxidação.

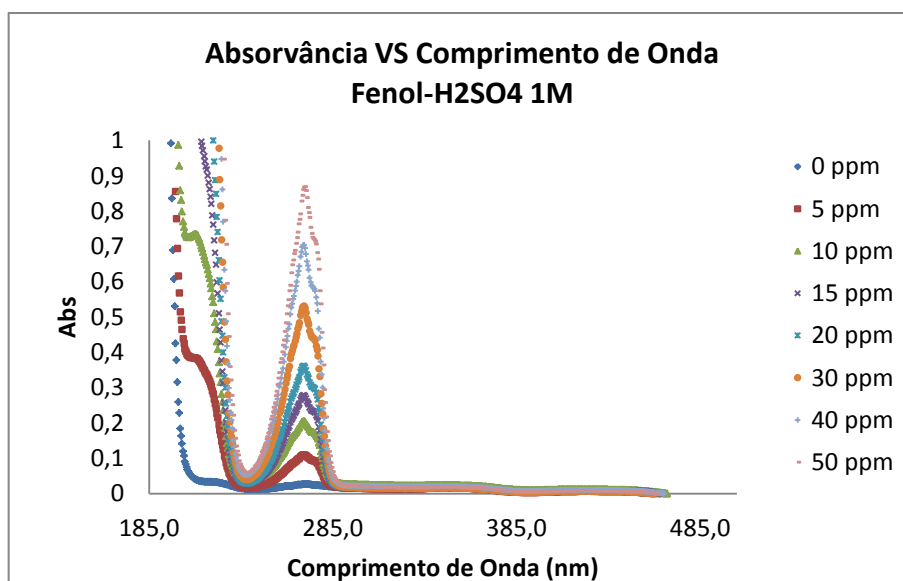


Figura 3.15: Exemplo de um espectro de UV-Vis

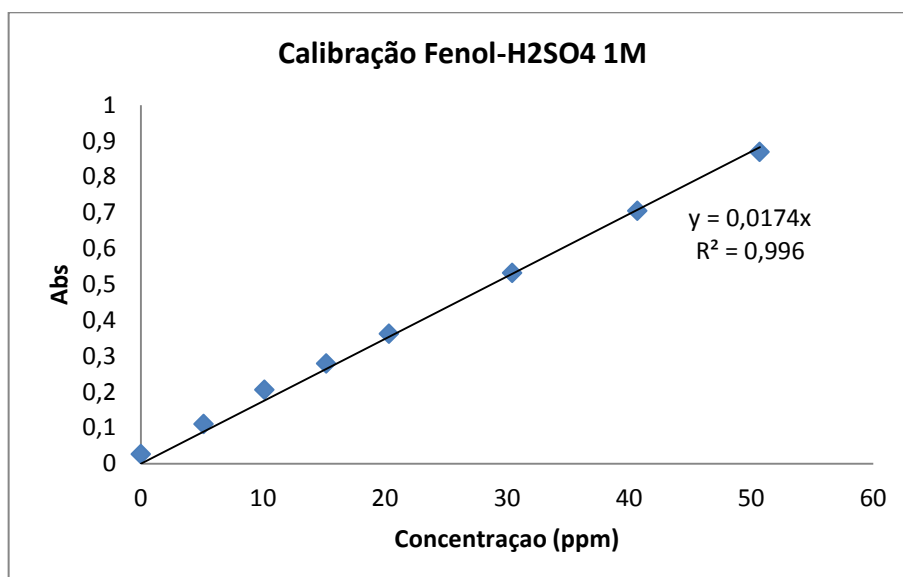


Figura 3.16: Exemplo de um gráfico de calibração

Na preparação de 100 ml de solução-mãe de NaOH (reagent grade, $\geq 98\%$, pellets (anhydrous)) (meio básico) foram usados 4,082 g de hidróxido de sódio. Os cálculos encontram-se no **Anexo 7.1.3.1**.

Para efectuar a calibração em meio básico seguiu-se um procedimento semelhante ao descrito anteriormente. Assim, preparou-se uma solução mãe de 100 ppm de fenol em uma solução de NaOH 1M. Partindo desta solução foram preparadas soluções diluídas de diferentes concentrações conhecidas de fenol com as quais se elaborou a recta de calibração.

Para os produtos de oxidação do fenol (hidroquinona e p-benzoquinona), foram aplicados os mesmos procedimentos, obtendo para cada situação a sua recta de calibração. Existe ainda outro produto, como o catecol [64], [76], cuja calibração não foi feita devido à falta deste reagente.

No caso das calibrações em meio básico, pode observar-se pela **Figura 3.17** que existe uma certa similaridade entre os espectros de hidroquinona e benzoquinona, sugerindo a instabilidade da hidroquinona em meio básico e a sua passagem a benzoquinona. Tendo em conta este facto, toda a absorvância medida a 314,5 nm deve-se à benzoquinona. Por outro lado, no comprimento de onda onde se mede a presença de fenol (287,07 nm) nota-se que existe contribuição da benzoquinona. Como consequência, durante as medições experimentais, a concentração de fenol medida é sempre superior à real, pois o aumento de benzoquinona vai mascarar a diminuição de fenol. Por esta razão, foi feita uma correcção à medição a 287,07 nm. Considerou-se que a absorvância medida durante as experiências é composta pela soma das absorvâncias de fenol e de benzoquinona. Calculando um factor que relaciona a intensidade da banda de benzoquinona a 287,07 nm com a banda a 314,5 nm, conseguiu-se subtrair a sua influência na banda de 287,07 nm, sendo a restante absorvância devida ao fenol.

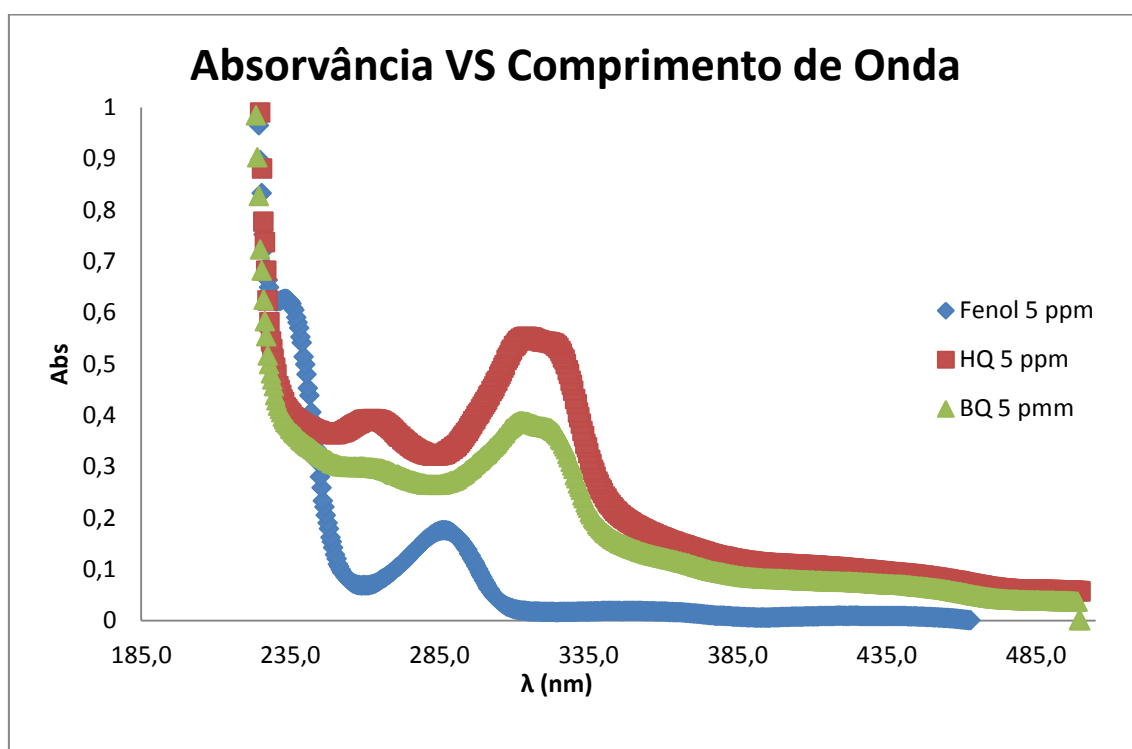


Figura 3.17: Espectro de UV para 5 ppm de Fenol, Hidroquinona e Benzoquinona em NaOH 1 M

Cada experiência requer cerca de 360 ml de electrólito, 180 ml de electrólito com 1000 ppm de fenol para o depósito 1 o qual alimenta o compartimento onde se dá a oxidação e 180 ml sem fenol no depósito 2, que alimenta o compartimento da redução. As soluções foram preparadas de modo similar às soluções-mãe das calibrações, alterando apenas o volume a preparar, e no caso do fenol, a massa a pesar.

As fibras são colocadas no compartimento de oxidação, encurraladas entre uma rede (**Figura 3.18**) e o eléctrodo de titânio platinizado. Desta forma, as fibras permanecem imóveis

durante a passagem do electrólito contaminado com fenol. Para cada experiência são utilizados cerca de 40 mg de fibras, o suficiente para cobrir a área de eléctrodo.

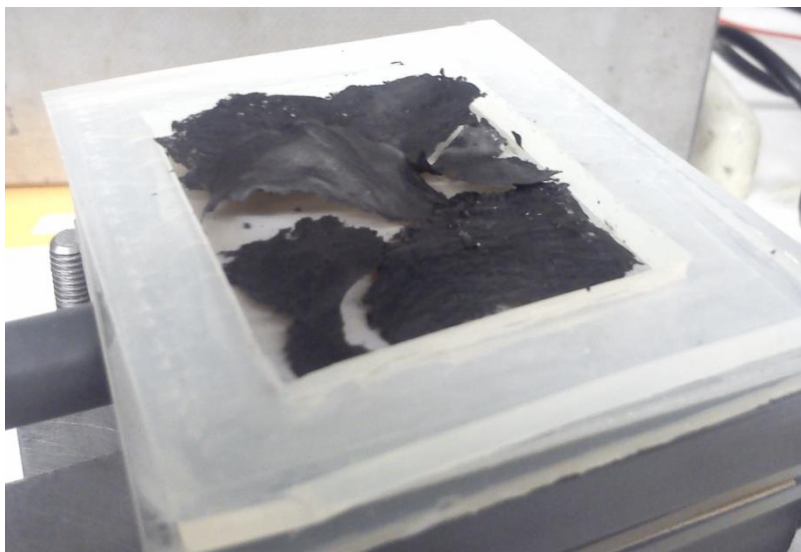


Figura 3.18: Fibras no compartimento de oxidação

A bomba peristáltica que alimenta os compartimentos bombeia o electrólito contaminado e o não contaminado a um caudal constante de cerca de 2,94 ml/s e 3,24 ml/s respectivamente. Esta diferença entre caudais deve-se à presença da torneira de retirar amostras na linha do electrólito contaminado, e ainda à diferença entre os tubos usados em cada linha.

A medição dos valores de potencial do eléctrodo de referência face ao ânodo é feita recorrendo a um multímetro e são registados em directo no *software* de recolha.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando a técnica de electrofiação, foram preparadas com sucesso sub-micro fibras de carbono partindo de lenhina Alcell como precursor de carbono e ácido fosfórico como agente activante e estabilizante.

No que diz respeito às fibras dopadas com zircónio, após várias experiências mal sucedidas (soluções que em não foi possível estabilizar o caudal de electrofiado, **Figura 4.1 A**; casos em que estabilização térmica leva à fundição das fibras, **Figura 4.1 B**; ou soluções impróprias para electrofiação, **Tabela 7.1** e **Tabela 7.2**) foi possível otimizar as quantidades adequadas dos precursores para preparar sub-micro fibras de carbono dopadas com zircónio, em que foi usado n-propóxido de zircónio (IV) como precursor de zircónio.

Ambas as fibras preparadas (não dopadas e dopadas) apresentam uma estrutura tridimensional, devido às ramificações provocadas pela presença do ácido fosfórico. Por motivos de confidencialidade, não é possível detalhar a explicação

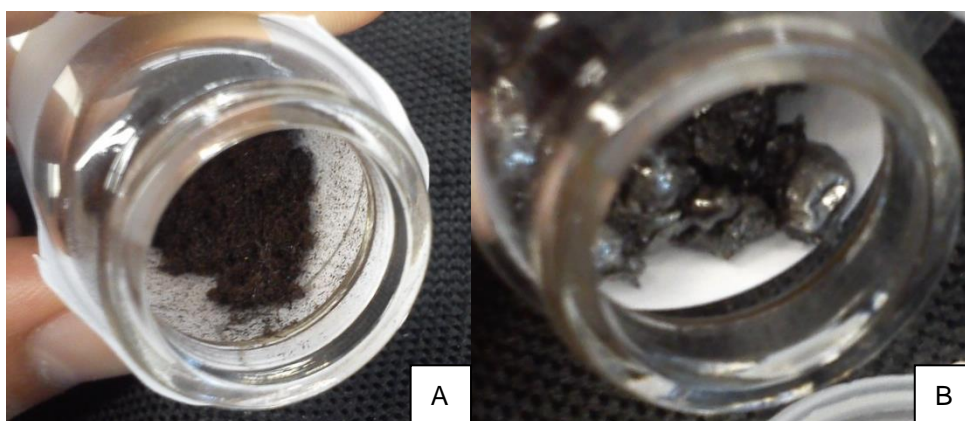


Figura 4.1: (A) Electrospray; (B) Fibras fundidas

4.1. Estabilização Térmica e Carbonização

A **Tabela 4.1** resume os resultados das etapas de estabilização térmica e de carbonização das várias fibras preparadas.

Tabela 4.1: Tabela resumo dos rendimentos da estabilização térmica e carbonização

Amostra	Rendimento estabilização térmica (% p/p)	Temperatura de carbonização (°C)	Rendimento carbonização (% p/p)
LF02900W	82,2	900	18,6
LF02500W	82,2	500	66,1
LF02ZP05-1W	86,1	500	71,7
LF02ZP05-2BW	85,8	500	73,4

O rendimento da estabilização térmica é semelhante em ambos os casos, devido à perda de etanol por evaporação durante o aquecimento e às reacções de condensação e desidratação envolvidas no cruzamento das cadeias poliméricas da lenhina. Não foi observada fusão das fibras depois da estabilização.

O rendimento em massa, em relação à fibra depois de estabilizada, relativamente às fibras carbonizadas a 500 °C, é muito superior ao rendimento obtido para as fibras carbonizadas a 900 °C, pois o aumento da temperatura de carbonização provoca a perda progressiva de material volátil [40]. A diferença de rendimentos obtida durante a etapa de carbonização entre as fibras não dopadas (LF02500W) e as dopadas (LF02ZP05-1W e LF02ZP05-2BW), pode dever-se à presença de zircónio na estrutura das fibras.

4.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Representadas na **Figura 4.2** e **Figura 4.3** estão a fotografias de SEM para as quatro fibras preparadas. As fibras LF02900W apresentam diâmetros de fibra entre os 500 nm e os 2000 nm, a LF02500W entre 800 nm e 3000 nm, a LF02ZP05-1W entre 800 nm e 5000 nm e a LF02ZP05-2BW entre 720 nm e 5500. Seria de esperar que as fibras LF02900W possuíssem diâmetros de fibras menores que as restantes, devido à elevada temperatura a que foram carbonizadas [12] [40]. No que diz respeito às fibras carbonizadas a 500 °C, possuem diâmetros muito semelhantes, no entanto, as fibras dopadas possuem alguns troços de diâmetro superior, facto que pode ser devido ao caudal de electrofiação superior ao das não dopadas, e também à presença do zircónio na sua composição. A ramificação apresentada nas fibras deve-se à presença de ácido fosfórico [7]- [8][9][10] [11].

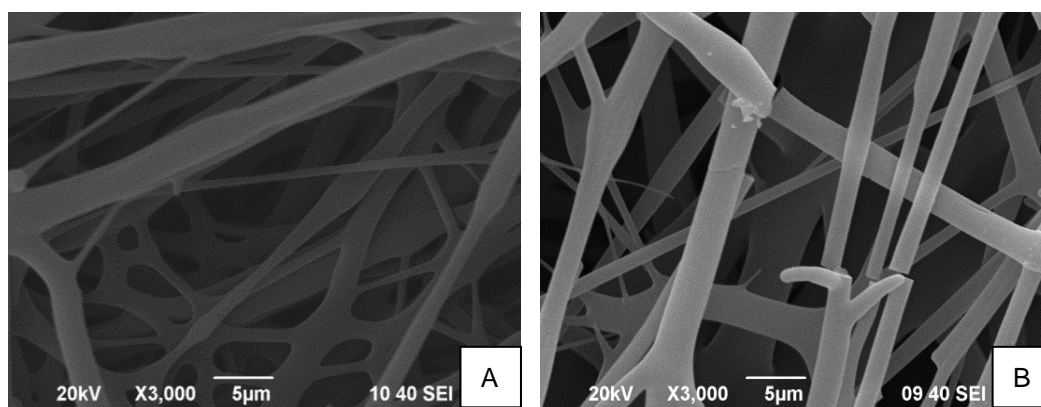


Figura 4.2: Imagens de SEM das fibras: (A) LF02900W; (B) LF02500W. Escala: 5 µm

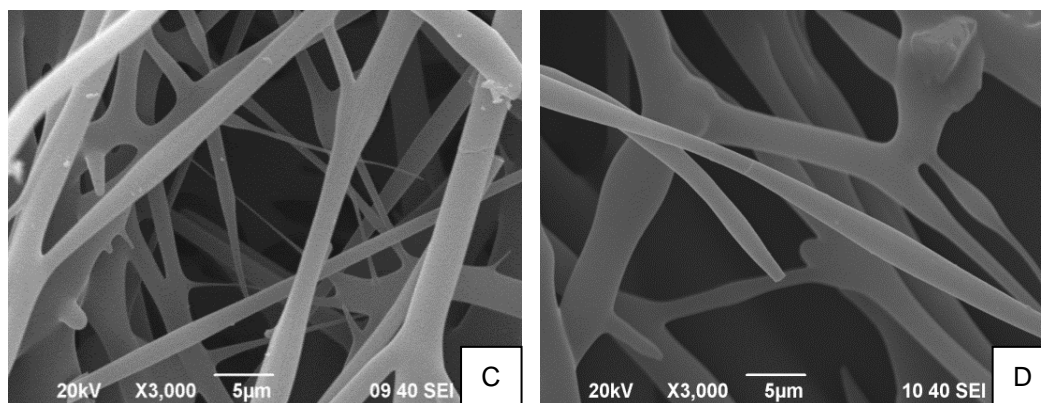


Figura 4.3: Imagens de SEM das fibras: (C) LF02ZP05-1W; (D) LF02ZP05-2W. Escala: 5 µm.

4.2. Adsorção de Gases

A estrutura porosa das fibras foi estudada mediante a aplicação das técnicas de adsorção e dessorção de azoto a 77 K, e adsorção de dióxido de carbono a 273 K.

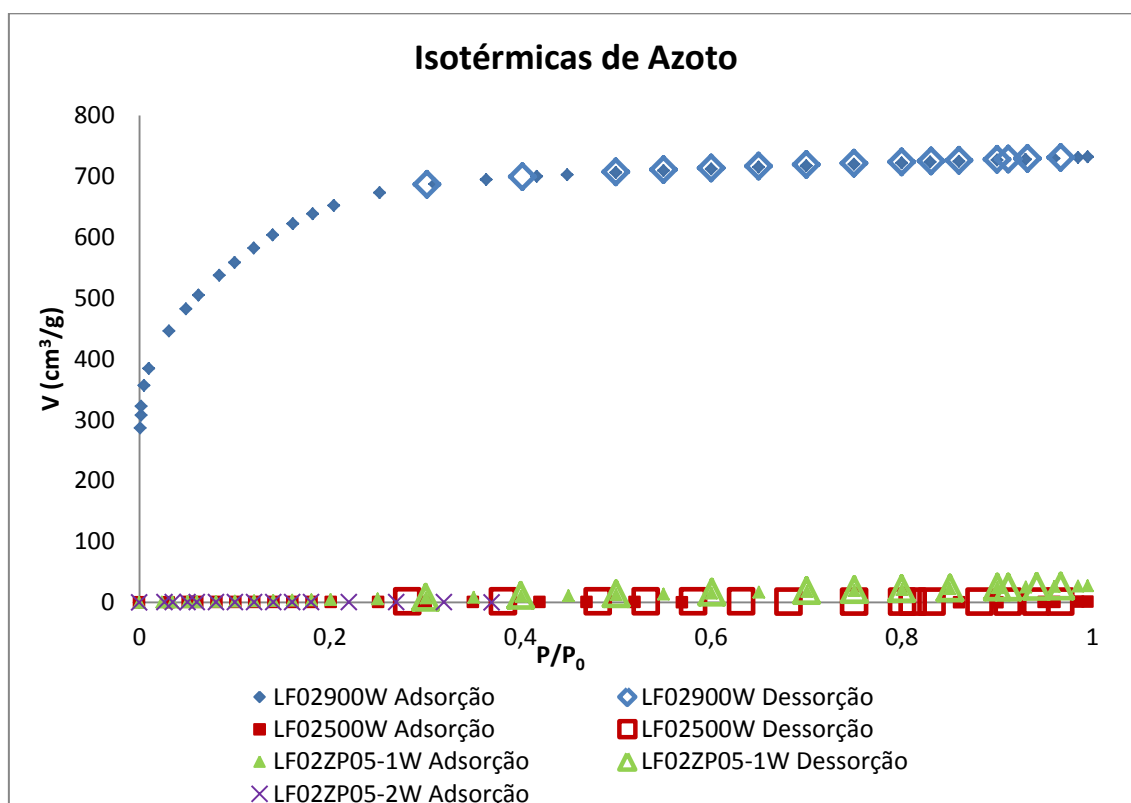


Figura 4.4: Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto. Símbolos fechados: Ramo de Adsorção; Símbolos abertos: Ramo de Dessorção

A observação da representação gráfica dos resultados obtidos para a adsorção-dessorção de azoto das fibras (**Figura 4.4**, resultados tabelados no **Anexo 7.3**) permite concluir que não é possível obter os parâmetros texturais a partir das isotérmicas de azoto para as fibras carbonizadas a 500 °C. Apenas se pode concluir que existem limitações

difusionais para a molécula de azoto a 77 K, pelo que estas fibras devem apresentar apenas ultramicroporidade (diâmetro de poro inferior a 0,7 nm). Para as fibras LF02900W conclui-se que a isotérmica é do tipo I, característica de sólidos microporosos (diâmetro de poro inferior a 2 nm até 0,7 nm), com uma grande adsorção de azoto a baixas pressões, e a formação de patamar para pressões superiores. O ramo de dessorção coincide com a curva de adsorção, indicando a ausência de adsorção irreversível. Estas fibras apresentam uma distribuição larga de microporos.

A **Tabela 4.2** resume os parâmetros texturais calculados para as isotérmicas de azoto a 77 K. Através da aplicação do modelo de B.E.T. foi calculada a área específica ou área de BET ($A_{BET}^{N_2}$) e usando o método-t (Harkins & Jura) foi determinada a área externa ($A_{ext}^{N_2}$) e o volume microporoso ($V_{micro}^{N_2}$). A área de microporos ($A_{micro}^{N_2}$) corresponde à diferença entre a área de B.E.T. e a área externa. O volume mesoporoso ($V_{meso}^{N_2}$) obtém-se subtraindo o volume microporoso ao volume adsorvido à pressão relativa de 0,95.

Tabela 4.2: Parâmetros de estrutura porosa obtidas a partir das isotérmicas de N₂ a 77 K

Amostra	$A_{BET}^{N_2}$ (m ² /g)	$A_{ext}^{N_2}$ (m ² /g)	$A_{micro}^{N_2}$ (m ² /g)	$V_{0,995}^{N_2}$ (cm ³ /g)	$V_{micro}^{N_2}$ (cm ³ /g)	$V_{meso}^{N_2}$ (cm ³ /g)
LF02900W	2354,9	108,9	2246,1	1,13	1,02	0,11
LF02500W	-	-	-	-	-	-
LF02ZP05-1W	-	-	-	-	-	-
LF02ZP05-2BW	-	-	-	-	-	-

As fibras LF02900W apresentam uma área de B.E.T. de 2354,4 m²/g e um volume de micróporo de 1,02 cm³/g. Quando comparadas com fibras de poliacrilonitrilo obtidas por electrofiação, observa-se que as obtidas a partir de lenhina possuem uma área de B.E.T. muito superior mas apresentam um volume total de microporo semelhante [77]. O baixo valor da razão A_{ext}/A_{BET} observado indica a ausência de estrutura mesoporosa, o que é confirmado pelo valor reduzido do volume de mesoporoso [40].

Analisando a **Figura 4.5**, confirma-se a presença de ultramicroporosidade que não foi possível obter por adsorção de azoto devido a limitações difusionais. No entanto a adsorção com dióxido de carbono a temperaturas mais altas favorece a difusão do gás, sendo possível determinar o volume de microporos.

Na **Tabela 4.3** os valores da área ($A_{DR}^{CO_2}$) e do volume ($V_{DR}^{CO_2}$) de ultramicroporos calculados pela aplicação do método de Dubinin-Radushkevich (DR) às isotérmicas de adsorção de dióxido de carbono.

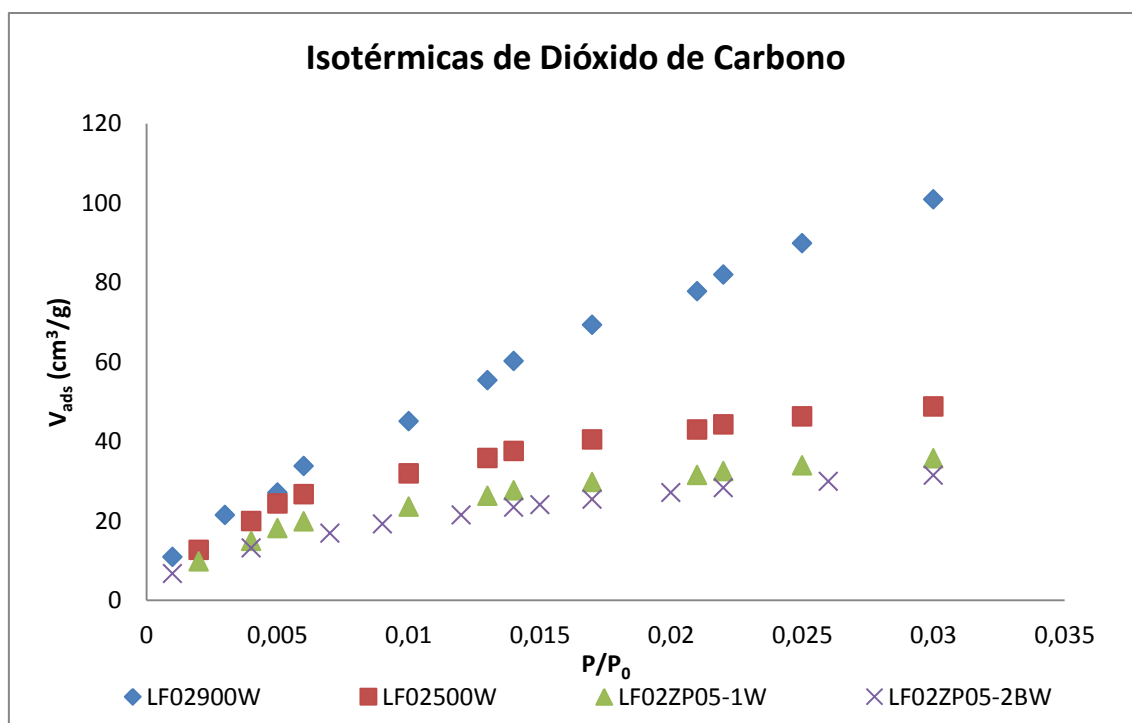


Figura 4.5: Isotérmicas de adsorção de dióxido de carbono

Pela análise dos parâmetros obtidos a partir da isotérmica de dióxido de carbono (Tabela 4.3), observa-se uma área ultramicroporosa de 1076,63 m²/g para as fibras LF02900W. Isto é um resultado expectável devido a um efeito combinado da oxidação das fibras de lenhina durante a estabilização térmica em ar e da carbonização a altas através da perda de matéria volátil. Para as restantes fibras, apenas se nota o efeito da oxidação durante a estabilização térmica [40]. A presença de zircónio nas fibras LF02ZP05-1W pode ser explicar a diminuição das áreas relativamente às fibras LF02500, sendo este efeito mais acentuado nas fibras LF02ZP05-2BW.

Tabela 4.3: Parâmetros da estrutura porosa obtidas a partir das isotérmicas de CO₂ a 0 °C

Amostra	$V_{DR}^{CO_2}$ (cm ³ /g)	$A_{DR}^{CO_2}$ (m ² /g)
LF02900W	0,43	1076,6
LF02500W	0,16	391,9
LF02ZP05-1W	0,11	286,6
LF02ZP05-2BW	0,11	270,5

4.3. Dessorção a Temperatura Programada (DTP)

A **Figura 4.6** e **Figura 4.7**. mostram evolução das quantidades de CO e de CO₂, respectivamente, em função da temperatura para as quatro fibras. Analisando os grupos dessorvidos pode concluir-se que, qualitativamente, a quantidade de CO produzida por decomposição térmica é superior à de CO₂.

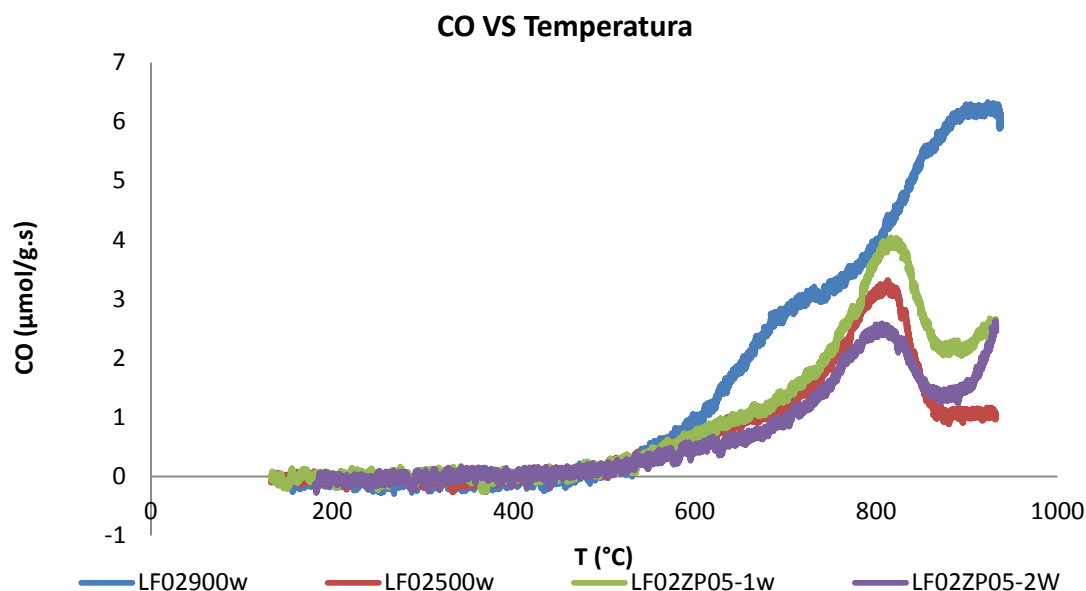


Figura 4.6: Espectro de TPD de CO.

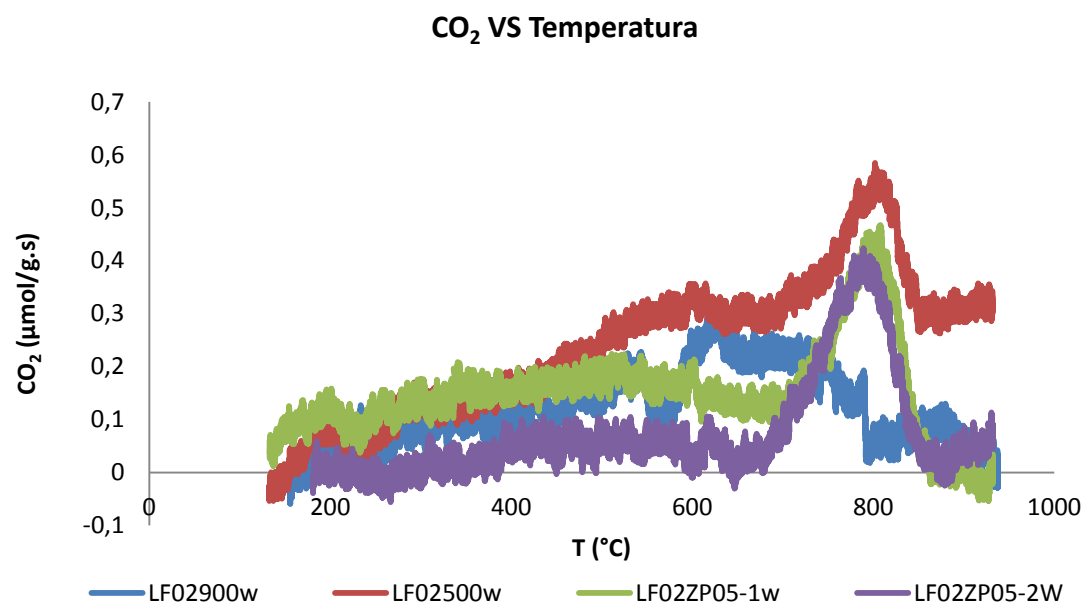


Figura 4.7: Espectro de TPD de CO₂

A **Tabela 4.4** resume as quantidades de CO e CO₂ produzidas por decomposição térmica (valores calculados pela área por debaixo das curvas).

Tabela 4.4: Quantidades de CO e CO₂ obtidas por DTP

Amostra	CO (mmol/g)	CO ₂ (mmol/g)
LF02900W	9,56	0,58
LF02500W	3,40	1,19
LF02ZP05-1W	3,14	0,35
LF02ZP05-2BW	3,14	0,35

Confirmando o que foi já referido dito, a quantidade de CO é substancialmente superior à quantidade de CO₂, o que indica que a maior parte dos grupos oxigenados superficiais são de natureza menos ácida (éter, quinona, fenol e carbonilo). Estes são responsáveis pelo CO libertado a temperaturas inferiores a 700 °C. A maioria do CO desorve-se a temperaturas superiores a 700 °C, fenómeno associado à activação com ácido fosfórico pois este forma grandes quantidades de grupos termicamente estáveis. Para a amostra LF02900W, o CO e CO₂ libertados a altas temperaturas podem dever-se à decomposição dos grupos estáveis C-O-P e O=C-O-P respectivamente. Outra explicação para a formação de CO₂ a altas temperaturas pode ser devido a reacções secundárias entre o CO e os grupos oxigenados superficiais [7]-[8][9][10][11]. Para as restantes fibras, os picos observados à temperatura próxima de 800 °C podem dever-se a grupos de fósforo que não foram totalmente reduzidos durante a carbonização, realizada a 500 °C para as três fibras. Assim, em vez de se formarem grupos de fósforo muito estáveis, pico de CO próximo dos 900 °C, formara-se grupos menos estáveis que libertam tanto CO como CO₂ a 800 °C. Para das fibras dopadas, pode observar-se um ligeiro aumento do CO a temperaturas próximas de 900 °C, sendo superior no caso das fibras LF02ZP05-2BW. Isto sugere que a presença de zircónio pode catalisar alguma reacção com os carbonos adjacentes, libertando CO. No entanto a quantidade total de CO₂ libertada pelas fibras dopadas é bastante inferior à libertada pelas LF02500W.

4.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X (XPS)

Utilizando a técnica de XPS foi realizada uma análise da composição química da superfície da fibra LF02900W. Tendo em consideração os elementos da composição química dos precursores (carbono C1s, oxigénio O1s, azoto N1s, fósforo P2p e enxofre S2p), foi detectada a sua presença na superfície das amostras.

A **Figura 4.8** representa o espectro obtido por XPS das fibras LF02900W entre 100 e 600 eV. Observa-se que o pico mais intenso é o que diz respeito ao carbono, entre 288 e 282 eV, centrado nos 284,5 eV. Este resultado é expectável dada a natureza altamente carbonosa da lenhina. O valor de 284,5 eV é característico do carbono gráfico (ligações C-C) e foi tomado como referência. O segundo maior é referente ao oxigénio.

Espectro de XPS das fibras LF02900W

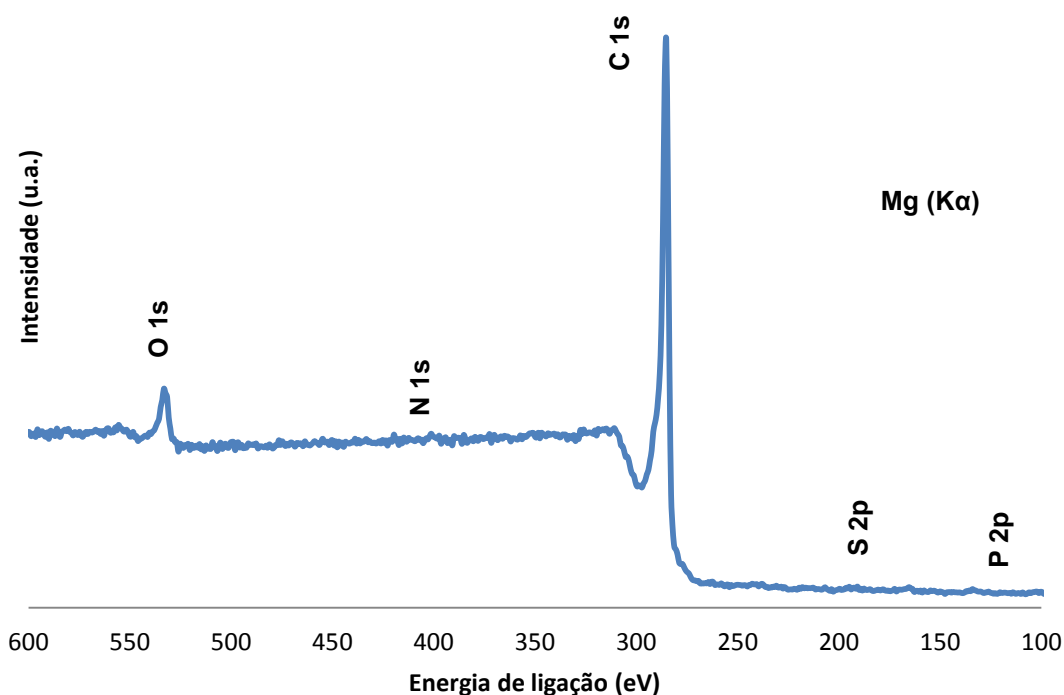


Figura 4.8: Espectro geral de XPS das fibras LF02900W.

A **Tabela 4.5** mostra as percentagens mássicas dos vários elementos que compõem a amostra. Estes valores foram calculados pela área por debaixo dos picos de cada elemento representados nos gráficos do **Anexo 7.4**. O elemento maioritário é o carbono e em segundo o oxigénio. Em terceiro vem o fósforo, proveniente do ácido fosfórico como agente activante na solução de electrofiação, que não foi removido durante a lavagem. O azoto e enxofre aparecem em menores percentagens, pois estes fazem parte da composição química da lenhina.

Tabela 4.5: Percentagem mássica de C,O,P,N,S superficial para a LF02900W

Amostra	%C	%O	%P	%N	%S
LF02900W	91,40	6,61	0,98	0,47	0,55

A percentagem de oxigénio presente nas fibras deve-se maioritariamente aos grupos oxigenados superficiais, identificados por TPD. No entanto uma parte desta percentagem está ligada ao fósforo, formando grupos éster fosfatos (grupos C-P-O) na estrutura das fibras. As quantidades de cada grupo de fósforo foram determinadas por desconvolução do espectro do fósforo.

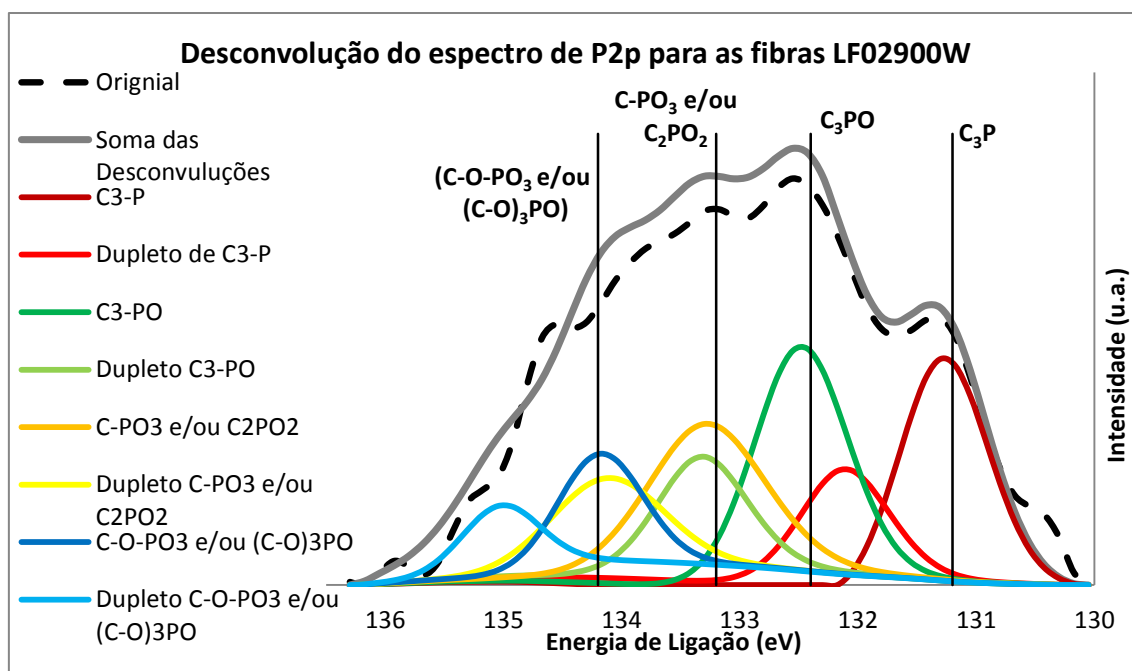


Figura 4.9: Desconvolução do espectro de P2p para as fibras LF02900W

A **Figura 4.9** mostra a desconvolução aplicada ao espectro do fósforo P2p. Para cada uma das curvas correspondente aos 4 grupos diferentes existe a contribuição de duas curvas separadas por 0,84 eV, pois os picos do fósforo surgem como dupletos, obtendo um total de 8 curvas. O pico do dupleto de 134,2 eV pode ser atribuído ao grupo de fósforo ligado a um carbono através de um átomo de oxigénio (C-O-PO₃ e/ou (C-O)₃PO), a energia de ligação de 133,2 eV é devida à ligação do fósforo com o carbono nos grupos C-PO₃ e/ou C₂PO₂, e o grupo C₃PO tem um pico associado uma energia de 132,0 eV. O pico de energia de ligação mais baixa, a cerca de 131,0 eV diz respeito ao grupo C₃P [9], [10].

As percentagens dos vários grupos de fósforo nas fibras LF02900W, foram calculadas a partir da área por debaixo das curvas resultantes da desconvolução, e estão representadas na **Tabela 4.6**.

Tabela 4.6: Percentagens dos diferentes grupos de fósforo nas fibras LF02900W

	C-O-PO ₃ e/ou (C-O) ₃ PO	C-PO ₃ e/ou C ₂ PO ₂	C ₃ PO	C ₃ P
LF02900W	20,22 %	27,76 %	28,41 %	23,60 %

Observa-se que os grupos de energias de ligação mais baixas possuem percentagens um pouco mais elevadas que o grupo de maior energia (C-O-PO₃ e/ou (C-O)₃PO). Isto pode ser resultado do deslocamento do pico do fósforo para a zona de energia mais baixa devido à alta temperatura de carbonização das fibras LF02900W. Este tratamento provoca a diminuição da proporção de oxigénio dos grupos de fósforo superficiais, isto é, diminuindo o teor de dos grupos C-O-PO₃ e/ou (C-O)₃PO e aumentando a quantidade dos grupos C₃PO e C₃P de energias de ligação mais baixas [9] [10].

4.5. Oxidação Electroquímica

As experiências de oxidação electroquímica foram realizadas em dois electrólitos de natureza diferente: um meio ácido, usando ácido sulfúrico (1 M) e um meio básico, usando hidróxido de sódio (1 M). Em ambos os casos foram feitas três tipos de experiências para comparação das possíveis situações: electrooxidação sem fibras, electrooxidação com fibras e um estudo de adsorção. A experiência de electrooxidação sem fibras foi feita para quantificar a diminuição de fenol por oxidação electroquímica e a respectiva formação dos produtos de oxidação. Com a segunda experiência, o estudo de adsorção, serviu para determinar qualitativamente a diminuição da concentração de fenol devido a adsorção deste sobre as fibras. Estas duas experiências podem ser consideradas como brancos. A terceira experiência consistiu na oxidação de fenol (electroquimicamente) na presença de fibras. Através dos dois brancos, é possível retirar conclusões sobre os efeitos destes durante a electrooxidação na presença de fibras.

4.5.1. Meio Ácido – H_2SO_4 1M

Analisando os dados da **Figura 4.4** observa-se que a diminuição da quantidade de fenol para a electrooxidação com fibras e por adsorção são semelhantes, sendo superior ao observado para a electrooxidação sem fibras. Em relação aos produtos de reacção, estes só se formam nas experiências de electrooxidação, em que a benzoquinona é o principal produto formado e a quantidade de hidroquinona é muito reduzida. Isto sugere que durante a electrooxidação, o fenol é oxidado a hidroquinona e logo em seguida a benzoquinona [76]. A presença de alguma hidroquinona pode dever-se ao facto de, em meio ácido ($\text{pH} < 7$), as espécies adsorvidas (pK_a fenol: 9,89; pK_a hidroquinona: 10,35) e os grupos oxigenados superficiais permanecerem protonados.

Conclui-se que a electrooxidação na presença de fibras possui um efeito combinado mas não aditivo da adsorção e da electrooxidação sem fibras. O fenol depois de adsorvido, é oxidado e os produtos mantêm-se adsorvidos nas fibras, competindo com o fenol. A natureza ácida do electrólito favorece a adsorção de fenol por formação de pontes de hidrogénio com as fibras. A elevada área superficial das fibras é um factor importante na oxidação do fenol, visto que na ausência das fibras, a diminuição de fenol é a menor, pois a área de eléctrodo disponível é a menor dos três casos. Com efeito, as concentrações de benzoquinona são semelhantes para a electrooxidação sem fibras visto que não existe adsorção.

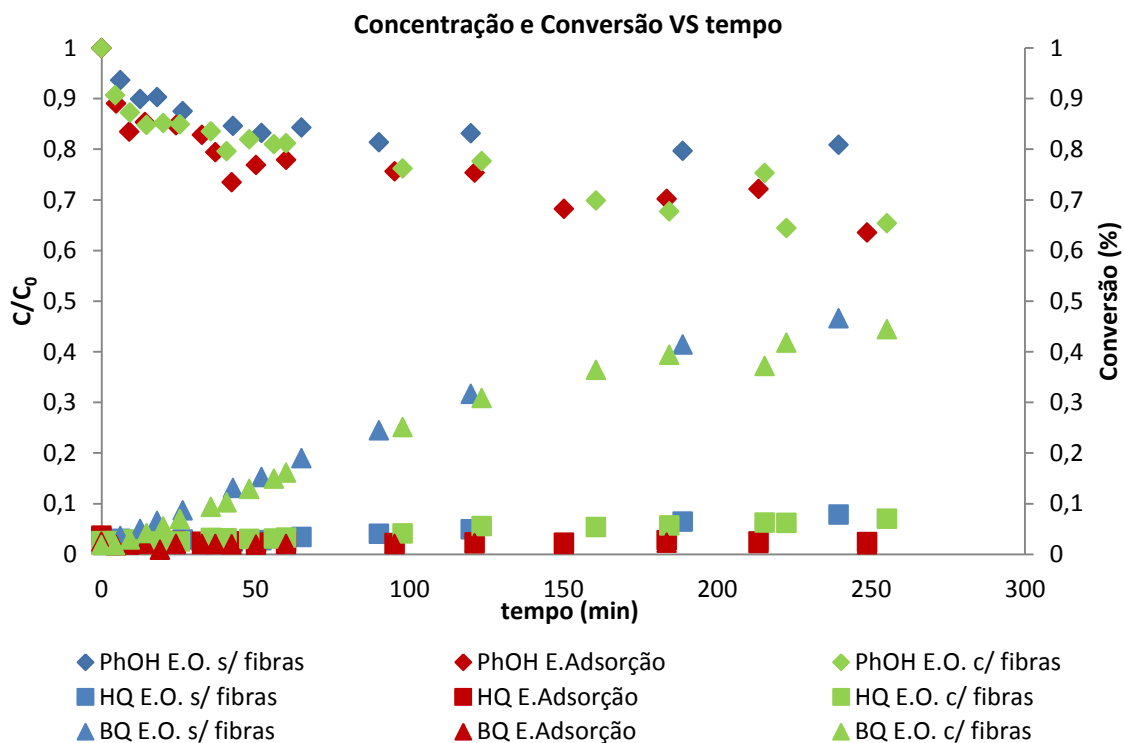


Figura 4.10: Concentrações de fenol e selectividade para hidroquinona e benzoquinona em função do tempo, em H_2SO_4 1 M. Os losangos representam o fenol, quadrados a hidroquinona e os triângulos a benzoquinona. A cor azul representa a experiência de electroxidação sem fibras, o vermelho o estudo de adsorção e o verde a electroxidação com fibras.

De referir também que no final das experiências de electroxidação (com e sem fibras), se observou a formação do polímero que se depositou no eléctrodo (**Figura 4.11**). A formação do polímero poderá ter conduzido à desactivação das fibras, inibindo o efeito esperado [65].



Figura 4.11: Polímero formado em meio ácido

4.5.2. Meio Básico – NaOH 1M

A **Figura 4.6** resume as três experiências efectuadas em meio básico.

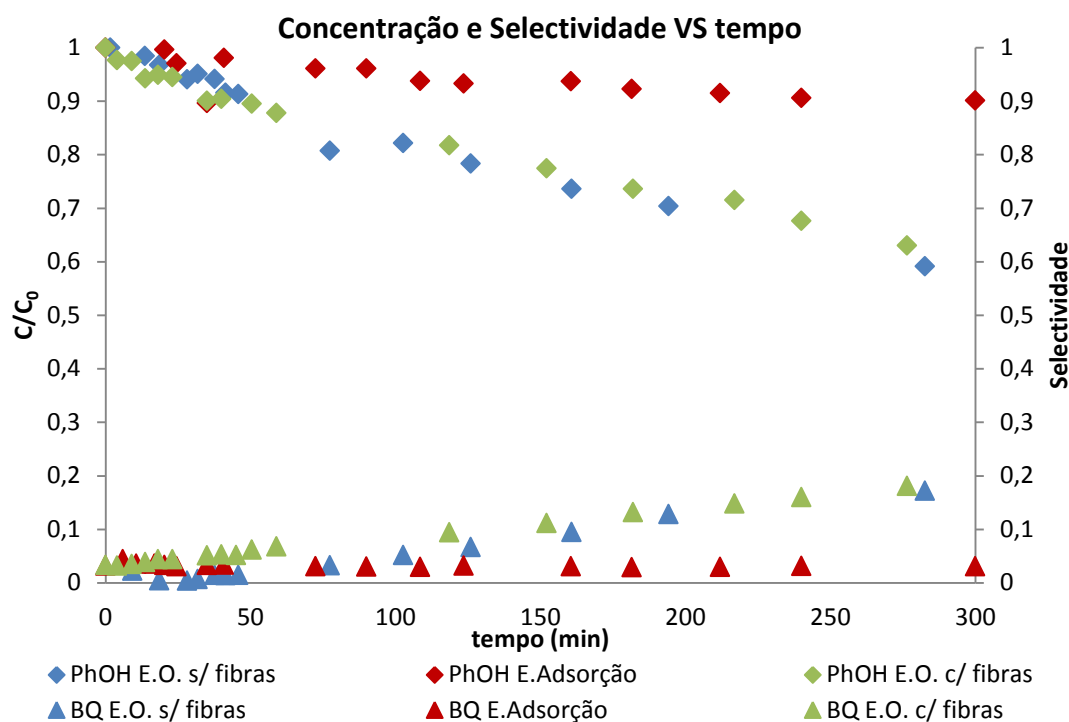


Figura 4.12: Concentrações de fenol e selectividade para benzoquinona em função do tempo, em NaOH 1 M. Os losangos representam o fenol e os triângulos a benzoquinona. A cor azul representa a experiência de electrooxidação sem fibras, o vermelho o estudo de adsorção e o verde a electrooxidação com fibras.

Como foi anteriormente referido, em meio alcalino apenas se consegue observar a formação de benzoquinona devido à instabilidade da hidroquinona neste meio. A adsorção pode ser inibida, uma vez que a superfície das fibras nestas condições tem carga negativa (pH_{PZC} muito baixos) e o fenol podendo estar desprotonados ($pK_a=9.89$) não adsorve devido a repulsões electroestáticas. Como esperado, a diminuição de fenol é a menor para o estudo de adsorção, juntamente com a ausência de formação de produtos. No que diz respeito à oxidação electroquímica, a presença de fibras não parece afectar o decréscimo de fenol nem a formação de benzoquinona. A reduzida formação de benzoquinona pode ser explicada pelo acoplamento químico oxidativo do fenolato em polímero, que é favorecido a valores elevados de pH e elevada concentração de oxigénio moléculas, e é catalisado pelas superfícies de materiais carbonosos [65]. Com efeito, houve uma grande quantidade de polímero depositado no eléctrodo e que ficou preso na rede de retenção das fibras (**Figura 4.13**), devido ao fluxo de electrólito que atravessa o compartimento de oxidação.

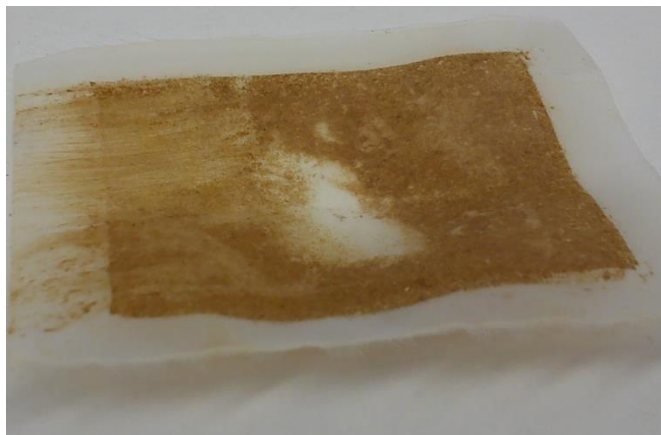


Figura 4.13: Polímero formado em meio básico, preso na rede de retenção das fibras

Por fim, comparam-se os resultados para os dois casos. A diminuição de fenol é mais acentuada nos primeiros 60 min de experiência para o meio ácido. Depois teste periodo, o decréscimo é semelhante para os dois casos. Este comportamento em meio ácido deve-se à formação de pontes de hidrogénio entre o fenol e as fibras, em oposição ao meio básico, em que os grupos oxigenados superficiais e o fenol desprotonados (fenolato) se repelem por efeito electrostático. A outra grande diferença observada entre os dois meios é a formação de uma maior quantidade de benzoquinona em meio ácido do que em alcalino. Esta discrepância de concentrações em solução pode ser justificada pelo aparecimento de uma quantidade superior de polímero no caso alcalino.

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram preparadas com sucesso sub-micro fibras de carbono partindo de lenhina Alcell como precursor de carbono e ácido fosfórico como agente activante e estabilizante, utilizando a técnica de electrofiação. Foram também produzidas sub-micro fibras de carbono com ácido fosfórico, dopadas com zircónio.

As fibras não dopadas e dopadas com zircónio foram submetidas a análises de caracterização textural através do estudo da adsorção de gases, e os grupos funcionais foram analisados por TPD e XPS.

As fibras LF02900W apresentaram uma estrutura microporosa bem desenvolvida, com uma área de B.E.T. de 2354,9 m²/g, observando-se uma percentagem elevada de ultramicroporos. Para as fibras carbonizadas a 500 °C, a adsorção de dióxido de carbono permitiu detectar a presença de ultramicroporosidade, sobretudo nas fibras sem zircónio. A percentagem de ultramicroporos diminui quando o teor em zircónio é mais elevado.

Através da análise de TPD, foram identificados os vários tipos de grupos oxigenados superficiais. Observou-se a formação de grupos de fósforo superficiais, que se decompõem em CO a altas temperaturas. Nas fibras carbonizadas a 500 °C, os picos de CO e CO₂ observados uma temperatura de 800 °C correspondem aos grupos de fósforo não totalmente reduzidos durante a carbonização. Para a fibras dopadas com zircónio observou-se a dessorção de CO a temperaturas elevadas (~1000 °C), podendo ser devida à presença de zircónio na estrutura.

Por análise de XPS das fibras LF02900W, foram identificados os tipos de grupos de fósforo por desconvolução do sinal característico do fósforo. A presença de grupos C-O-PO₃ e C-PO₃ aumenta a resistência à oxidação e o desvio do sinal do fósforo para energias de ligação mais baixa é provocada pela carbonização das fibras a altas temperaturas.

Das várias fibras preparadas seleccionou-se a fibra LF02900W para ser usada como adsorvente e catalisador numa célula tipo filtro-prensa em ensaios de electrooxidação de fenol em meio ácido e meio básico. Em meio ácido, observou-se que, na electrooxidação com fibras, existe um efeito combinado mas não aditivo da adsorção e da electrooxidação na ausência de fibras. Como produtos de oxidação obteve-se benzoquinona e hidroquinona, dependendo da acidez do electrólito. Verificou-se também a formação de um polímero sobre o ânodo, resultante do processo de acoplamento oxidativo dos radicais fenóxido. Em meio básico, a presença das fibras durante a electrooxidação não se observa a oxidação do fenol, pois a adsorção deste é reduzida uma vez que existam repulsões electroestáticas.

A detecção do fenol e dos seus produtos de oxidação foi efectuada espectroscopia de ultravioleta-visível. De modo a ter uma quantificação mais rigorosa dever-se-ia ter usado uma técnica com menos limitações tais como HPLC ou cromatografia gasosa.

As sub-micro fibras de carbono activadas com ácido fosfórico são catalisadores adequados para este tratamento de electrooxidação de fenol pois possuem uma elevada área superficial, e boa condutividade eléctrica e grupos superficiais oxigenados. No entanto, seria necessário usar uma quantidade superior de fibras para observar o aumento da conversão.

Outro parâmetro a ter em consideração nestes ensaios é o tempo. Os ensaios realizados duravam cerca de 5 h, e, nesta instalação, estes estavam limitados à resistência física dos tubos da bomba peristáltica. O uso prolongado da bomba podia dar origem ao rompimento dos tubos, e conseqüente interrupção, ou até mesmo finalização do ensaio. Para estender a duração destes ensaios até à duração necessária para oxidar todo o fenol presente no electrólito, teria que ser usada uma bomba que pudesse escoar electrólitos de natureza ácida e natureza alcalina, e que não danificasse a tubagem.

Após a solução destas situações, pode utilizar-se a instalação de electrooxidação para levar a cabo ensaios utilizando outros compostos, como por exemplo o metanol e o etanol.

No que diz respeito às fibras (não dopadas e dopadas), seria necessário realizar mais análises com o objectivo de completar a sua caracterização. No caso particular das fibras dopadas, será importante também continuar o estudo das condições de electrofiação e carbonização de modo a conseguir cumprir os objectivos pretendidos.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- [2] R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley-Blackwell, 2005.
- [3] Japan EnviroChemicals, Ltd., "Catalyst application Activated Carbon div.," 19 Dezembro 2011. [Online]. Available: http://www.jechem.co.jp/shirasagi_e/tech/catalyst.html. [Acedido em Agosto 2013].
- [4] P. Serp, M. Corrias e P. Kalck, "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis," *Applied Catalysis A: General*, vol. 253, pp. 337-358, 2003.
- [5] J. J. Spivey, *Carbons and Carbon Supported Catalysts in Hydroprocessing*, USA: RSC Catalysis Series, 2008.
- [6] T. J. Bandoz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Reino Unido: Elsevier Ltd, 2006.
- [7] M. Jagtoyen e F. Derbyshire, "Activated carbons from Yellow Poplar and White Oak by H₃PO₄ activation," *Carbon*, vol. 36, n.º 7, pp. 1085-1097, 1988.
- [8] J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol e T. Cordero, "Kinetic Study of the Decomposition of 2-Butanol on Carbon-Based Acid Catalyst," *American Institute of Chemical Engineers*, vol. 56, n.º 6, pp. 1557-1568, 2010.
- [9] J. Bedia, J. M. Rosas, J. Márquez, J. Rodríguez-Mirasol e T. Cordero, "Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol," *Carbon*, vol. 47, pp. 286-294, 2009.
- [10] J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol e T. Cordero, "A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 271, pp. 33-42, 2010.
- [11] J. M. Rosas, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol e T. Cordero, "Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons," *Carbon*, vol. 50, n.º 4, p. 1523-1537, 2012.
- [12] M. Lallve, J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J. C. Otero, M. Marquez, A. Barrero and I. G. Loscertales, "Filled and Hollow Carbon Nanofibers by Coaxial Electrospinning of Alcell Lignin without Binder Polymers," *Advance Materials*, vol. 19, pp. 4292-4296, 2007.
- [13] M. Endo, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones e M. S. Dresselhaus, "Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century," *Philosophical Transactions of The Royal Society*, vol. 362, pp. 223-2238, 2004.
- [14] S. Iijima, "Helicoidal microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [15] S. Iijima e T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, pp. 603-605, 1993.
- [16] Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, L. Zhou, K. T. Yue e S. Zhang, "Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method," *Carbon*, vol. 37, pp. 1449-1453, 1999.
- [17] Y.-H. Wang, S.-C. Chiu, K.-M. Lin e Y.-Y. Li, "Formation of carbon nanotubes from polyvinyl alcohol using arc-discharge method," *Carbon*, vol. 42, n.º 12-13, pp. 2535-2541, 2004.
- [18] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert e R. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization," *Chemical Physics Letters*, vol. 243, pp. 49-54, 1995.
- [19] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Redón e J. Santiesteban, "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure," *Applied Physics Letters*, vol. 62, n.º 2, pp. 202-204, 1993.
- [20] A. Ziabicki, *Fundamentals of Fibre Formation: The Science of Fibre Spinning and Drawing*, Wiley & Sons, Incorporated, John, 1976.
- [21] W. Gilbert, *De magnete, magneticisque corporibus, et de magno magnete tellure*, London: Peter Short, 1600.

- [22] C. Boyes, "On the Production, Properties, and some suggested Uses of the Finest Threads," *Proceedings of the Physical Society of London*, vol. 9, n.º 1, pp. 8-19, 1887.
- [23] J. Cooley, "Improved methods of and apparatus for electrically separating the relatively volatile liquid component from the component of relatively fixed substances of composite fluids". USA Patente Patent GB 06385, 19 Maio 1900.
- [24] J. Cooley, "Apparatus for electrically dispersing fluids". USA Patente U.S. Patent 692,631, 4 Fevereiro 1902.
- [25] W. Morton, "Method of dispersing fluids". USA Patente U.S. Patent 705,691, 29 Julho 1902.
- [26] A. Formhals, "Process and apparatus for preparing artificial threads". USA Patente U.S. Patent 1,975,504, 2 Outubro 1934.
- [27] A. Formhals, "Method and apparatus for spinning". USA Patente U.S. Patent 2,349,950, 30 Maio 1944.
- [28] "On the 100th anniversary of the birth of I.V. Petryanov-Sokolov," *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, vol. 43, n.º 3, p. 395, 2007.
- [29] G. Taylor, "Disintegration of Water Drops in an Electric Field," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 280, n.º 1382, pp. 383-397, 1964.
- [30] G. Taylor, "The Force Exerted by an Electric Field on a Long Cylindrical Conductor," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 291, n.º 1425, pp. 145-158, 1966.
- [31] G. Taylor, "Electrically Driven Jets," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 313, n.º 1515, pp. 453-475, 1969.
- [32] J. Doshi e D. H. Reneker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers," *Journal of Electrostatics*, vol. 35, n.º 2-3, pp. 151-160, 1995.
- [33] Y. Shin, M. Hohman, M. Brenner e G. Rutledge, "Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 1149-1151, 2001.
- [34] D. Li, G. Ouyang, J. T. McCann e Y. Xia, "Collecting electrospun nanofibers with patterned electrodes," *Nano Letters*, vol. 5, n.º 5, pp. 913-916, 2005.
- [35] A. Baji, Y.-W. Mai, S.-C. Wong, M. Abtahi e P. Chen, "Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties," *Composites Science and Technology*, vol. 70, n.º 5, pp. 703-718, 2010.
- [36] F. Li, Y. Zhao e Y. Song, "Core-Shell Nanofibers: Nano Channel and Capsule by Coaxial Electrospinning," em *Nanofibers*, Ashok Kumar, Intech, 2010, pp. 420-438.
- [37] S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D. J. Jones e J. Rozière, "Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 4761-4785, 2011.
- [38] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim e Z. Ma, *Electrospinning and Nanofibers*, USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.
- [39] R. Ruiz-Rosas, J. Bedia, J. Rosas, M. Lallave, I. Loscertales, J. Rodríguez-Mirasol e T. Cordero, "Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers," *Catalysis Today*, vol. 187, pp. 77-87, 2012.
- [40] R. Ruiz-Rosas, J. Bedia, M. Lallave, I. G. Loscertales e A. Barrero, "The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin," *Carbon*, vol. 48, pp. 696-705, 2010.
- [41] I. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Marquez e A. Gañán-Calvo, "Micro/Nano Encapsulation via Electrified Coaxial Liquid Jets," *Science*, vol. 295, pp. 1695-1698, 2002.
- [42] I. G. Loscertales, A. Barrero, M. Márquez, R. Spretz, R. Velarde-Ortiz e G. Larsen, "Electrically Forced Coaxial Nanojets for One-Step Hollow Nanofiber Design," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 5376-5377, 2004.
- [43] Y. Ding, Y. Wang, L. Su, M. Bellagamba, H. Zhang e Y. Lei, "Electrospun Co3O4 nanofibers for sensitive and selective glucose detection," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, pp. 542-548, 2010.

- [44] J. Huang, Y. Liu e T. You, "Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review," *Analytical Methods*, vol. 2, pp. 202-211, 2010.
- [45] P. Bruce, B. Scrosati e J.-M. Tarascon, "Nanomaterials for rechargeable lithium batteries," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 47, n.º 16, pp. 2930-2946, 2008.
- [46] P. J. Hall, M. Miraeian, S. Fletcher, F. B. Sillars, J. Renie, G. O. Shitta-Bey, G. Wilson, A. Cruden e R. Carter, "Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance," *Energy & Environmental Science*, vol. 3, pp. 1238-1251, 2010.
- [47] D. J. Jones e J. Rozière, "Advances in the Development of Inorganic-Organic Membranes for Fuel Cell Applications," *Advances in Polymer Science*, vol. 215, n.º Fuel Cells I, pp. 219-264, 2008.
- [48] Z. Ning, Y. Fu e H. Tian, "Improvement of dye-sensitized solar cells: what we know and what we need to know," *Energy & Environmental Science*, vol. 3, n.º 9, pp. 1170-1181, 2010.
- [49] Y. Luu, K. Kim, B. Hsiao, B. Chu e M. Hadjiargyrou, "Development of a nanostructured DNA delivery scaffold via electrospinning of PLGA and PLAPEG block copolymers," *Journal of Controlled Release*, vol. 89, pp. 341-353, 2003.
- [50] H. Yoshimoto, Y. Shin, H. Terai e J. Vacanti, "A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potencial for bone engineering," *Biomaterials*, vol. 24, pp. 2077-2082, 2003.
- [51] H. Chu, L. Wie, C. Rongli, J. Wang e Y. Li, "Carbon nanotubes combined with inorganic nanomaerials: Preparations and applications," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, pp. 1117-1134, 2010.
- [52] S. Kubo, Y. Uraki e Y. Sano, "Preparations of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping," *Carbon*, vol. 36, n.º 7-8, pp. 1119-1124, 1998.
- [53] A. N. Glazer e H. Nikaido, *Microbial Biotechnology: fundamentals of applied microbiology*, Second Edition ed., San Francisco: W. H. Freeman, 1995, p. 442.
- [54] J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero e J. J. Rodríguez, "High-temperature carbons from kraft lignin," *Carbon*, vol. 34, pp. 43-52, 1995.
- [55] E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, L. Cotoruelo e J. Rodríguez, "Water Research," *Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H3PO4 activation of lignin from kraft black liquors*, vol. 38, pp. 3043-3050, 2004.
- [56] C. Pedrero, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol e J. Rodríguez, "Preparation and carachterization of carbon molecular sieves from lignin," *Carbon*, pp. 590-591, 1999.
- [57] C. Pedrero, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol e J. Rodríguez, "Preparation of molecular sieves by chemical capor infiltration of lignin based microporuos carbon," em *Lexington*, KEN, 2001.
- [58] A. J. Bard, G. Inzelt e F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*, Berlim: Springer, 2008.
- [59] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, USA: Elsevier, 2007.
- [60] P. H. Rieger, *Electrochemistry*, Inglaterra: Chapman & Hall, 1993.
- [61] D. C. A. M. Huitle, "Direct and indirect electrochemical oxidation of organic pollitants," University of Ferrara, Itália, 2004.
- [62] C. Comninellis e G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Londres: Springer, 2010.
- [63] T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J. Bedia, S. Gomis, P. Yustos, F. García-Ochoa e A. Santos, "Activated carbon as catalyst in wet oxidation of phenol: Effect of the oxidation reaction on the catalyst properties and stability," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 81, pp. 122-131, 2008.
- [64] S. Sundaram e S. K. Annamalai, "Selective immobilization of hydroquinone on carbon nanotube modified electrode via phenol electro-oxidation method and its hydrazine electro-catalysis and Escherichia coli antibacterial activity," *Electrochimica Acta*, vol. 62, pp. 207-217, 2012.
- [65] A. C. d. O. Pimenta e J. E. Kilduff, "Oxidative coupling and the irreversible adsorption of phenol by graphite," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 293, pp. 278-289, 2006.
- [66] S. Greeg e K. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Edition, Academic Press,

1982.

- [67] R. Lippens e J. de Boer, "Studies on Pore Systems in Catalysts V. The t Method," *Journal of Catalysis*, vol. 4, pp. 319-323, 1965.
- [68] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas e T. Matthias, "Micropore Analysis," em *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, 2004, pp. 129-156.
- [69] C. Nguyen e D. Do, "Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description," *Carbon*, vol. 39, pp. 1327-1336, 2001.
- [70] F. Rouquerol, J. Rouquerol e S. Kenneth, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, França: Academic Press, 1999.
- [71] D. d. B. d. U. d. Évora, "Microscopia Electrónica," 10 Outubro 2002. [Online]. Available: <http://www.dbio.uevora.pt/jaraujo/biocel/metecnicas.htm>. [Acedido em 22 Setembro 2013].
- [72] Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación - Universidad de Málaga, "Unidad de Espectroscopia fotoelectrónica de Rx," 2011. [Online]. Available: <http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/xps/xps.html>. [Acedido em Setembro 2013].
- [73] enter for Materials and Devices for Information Technology Research, "Photoelectron Spectrometer XPS and UPS," 18 Janeiro 2012. [Online]. Available: http://photonicswiki.org/index.php?title=Photoelectron_Spectrometer_XPS_and_UPS. [Acedido em Setembro 2013].
- [74] National Institute of Standards and Technology, "NIST X-ray Photoelectro Spectroscopy (XPS) Database, Version 3.5," 06 Junho 2000. [Online]. Available: <http://srdata.nist.gov/xps/>. [Acedido em Setembro 2013].
- [75] J. Figureiredo, M. Pereira, M. Feitas e J. Órfão, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, pp. 1379-1389, 1999.
- [76] A. Santos, P. Yustos, T. Cordero, S. Gomis, S. Rodríguez e F. García-Ochoa, "Catalytic wet oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization," *Catalyst Today*, Vols. %1 de %2102-103, pp. 213-218, 2005.
- [77] B.-H. Kim, N.-N. Bui, K.-S. Yang, M. E. dela Cruz e J. P. Ferraris, "Electrochemical Properties of Activated Polyacrylonitrile/pitch Carbon Fibers Produced Using Electrospinning," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 30, n.º 9, pp. 1967-1972, 2009.

7. ANEXOS

7.1. Cálculos Auxiliares

7.1.1. Fibras de Lenhina:H₃PO₄

$$m_{H_3PO_4} = 5 \text{ g lenhina} \times 0,2 \frac{\text{g lenhina}}{\text{g } H_3PO_4} = 1 \text{ g } H_3PO_4$$

$$m_{H_3PO_4, 85\%} = \frac{1 \text{ g } H_3PO_4}{0,85 \frac{\text{g } H_3PO_4}{\text{g solução } 85\%}} = 1,176 \text{ g solução } 85\%$$

$$V_{H_3PO_4, 85\%} = \frac{1,176 \text{ g solução } 85\%}{1,685 \frac{\text{g solução } 85\%}{\text{cm}^3 \text{ solução } 85\%}} = 0,698 \text{ cm}^3 \text{ solução } 85\%$$

7.1.2. Fibras de Lenhina:H₃PO₄ dopadas com Zircónio

7.1.2.1. Precursor: Acetato de Zircónio diluído em Ácido Acético

$$\frac{1 \text{ g } P}{100 \text{ g fibras}} \times \frac{1 \text{ mol } P}{30,973 \text{ g } P} = \frac{3,229 \times 10^{-4} \text{ mol } P}{1 \text{ g fibras}}$$

$$\frac{3,229 \times 10^{-4} \text{ mol } P}{1 \text{ g fibras}} \times \frac{1 \text{ mol } Zr}{1 \text{ mol } P} \times \frac{91,224 \text{ g } Zr}{1 \text{ mol } Zr} = \frac{0,0295 \text{ g } Zr}{1 \text{ g fibras}}$$

$$\frac{0,0295 \text{ g } Zr}{1 \text{ g fibras}} \times \frac{100 \text{ g Precursor}}{16 \text{ g } Zr} = \frac{0,184 \text{ g Precursor}}{1 \text{ g fibras}}$$

$$m_{\text{precursor}} \frac{0,184 \text{ g Precursor}}{1 \text{ g fibras}} \times 5 \text{ g fibras} = 0,920 \text{ g Precursor}$$

$$V_{\text{precursor}} = \frac{0,920 \text{ g Precursor}}{\frac{1,279 \text{ g Precursor}}{\text{cm}^3 \text{ Precursor}}} = 0,719 \text{ cm}^3 \text{ Precursor}$$

7.1.2.2. Precursor: Solução de Acetato de Zircónio diluído em Ácido Acético com Polivinilpirrolidona

$$m_{PVP} = 3 \text{ g SolPVP} \times \frac{0,06 \text{ g PVP}}{1 \text{ g SolPVP}} = 0,18 \text{ g PVP}$$

$$m_{\text{Precursor}} = 3 - 0,18 = 2,82 \text{ g Precursor}$$

$$V_{\text{Precursor}} = 2,82 \text{ g Precursor} \times \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ Precursor}}{1,279 \text{ g Precursor}} = 2,205 \text{ cm}^3 \text{ Precursor}$$

A quantidade de zircónio nesta solução é:

$$\frac{2,82 \text{ g Solução}}{3 \text{ g SolZrPVP}} \times \frac{16 \text{ g Zr}}{100 \text{ g Solução}} = \frac{0,45 \text{ g Zr}}{3 \text{ g SolZrPVP}}$$

A massa de solução de acetato de zircónio com PVP necessária para respeitar a razão de fósforo:zircónio

$$\begin{aligned} \frac{1 \text{ g P}}{100 \text{ g fibras}} \times \frac{1 \text{ mol P}}{30,973 \text{ g P}} &= \frac{3,229 \times 10^{-4} \text{ mol P}}{1 \text{ g fibras}} \\ \frac{3,229 \times 10^{-4} \text{ mol P}}{1 \text{ g fibras}} \times \frac{1 \text{ mol Zr}}{1 \text{ mol P}} \times \frac{91,224 \text{ g Zr}}{1 \text{ mol Zr}} &= \frac{0,0295 \text{ g Zr}}{1 \text{ g fibras}} \\ \frac{0,0295 \text{ g Zr}}{1 \text{ g fibras}} \times \frac{3 \text{ g SolZrPVP}}{0,45 \text{ g Zr}} &= \frac{0,197 \text{ g SolZrPVP}}{1 \text{ g fibras}} \\ m_{\text{SolPVP}} &= \frac{0,197 \text{ g SolZrPVP}}{1 \text{ g fibras}} \times 5 \text{ g fibras} = 0,98 \text{ g SolZrPVP} \end{aligned}$$

7.1.2.3. Precursor: n-Propóxido de Zircónio (IV) em 1-propanol

$$\begin{aligned} \frac{0,5 \text{ g P}}{100 \text{ g fibras}} \times \frac{1 \text{ mol P}}{30,973 \text{ g P}} &= \frac{1,614 \times 10^{-4} \text{ mol P}}{1 \text{ g fibras}} \\ \frac{1,614 \times 10^{-4} \text{ mol P}}{1 \text{ g fibras}} \times \frac{1 \text{ mol Zr}}{1 \text{ mol P}} \times \frac{91,224 \text{ g Zr}}{1 \text{ mol Zr}} &= \frac{0,01472 \text{ g Zr}}{1 \text{ g fibras}} \\ \frac{0,01472 \text{ g Zr}}{1 \text{ g fibras}} \times \frac{327,07 \text{ g propóxido}}{91,224 \text{ g Zr}} \times \frac{100 \text{ g Precursor}}{70 \text{ g propóxido}} &= \frac{0,0754 \text{ g Precursor}}{1 \text{ g fibras}} \\ m_{\text{precursor}} &= \frac{0,0754 \text{ g Precursor}}{1 \text{ g fibras}} \times 5 \text{ g fibras} = 0,377 \text{ g Precursor} \\ V_{\text{precursor}} &= \frac{0,377 \text{ g Precursor}}{\frac{1,044 \text{ g Precursor}}{1 \text{ cm}^3 \text{ Precursor}}} = 0,3611 \text{ cm}^3 \text{ Precursor} \end{aligned}$$

7.1.3.Oxidação Electroquímica

7.1.3.1. Soluções Padrão

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4, 95-95\%} \times \frac{\frac{96,5 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g Sol}} \times \frac{1840 \text{ g Sol}}{1 \text{ dm}^3 \text{ Sol}}}{\frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}} = \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ dm}^3 \text{ Sol}} \times 0,1 \text{ dm}^3 \text{ Sol} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow V_{\text{H}_2\text{SO}_4, 95-95\%} = 5,519 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 5,519 \text{ ml}$$

Considerando que 1 ppm = 1 mg/L, a massa de fenol ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) a pesar é:

$$m_{\text{PhOH}} = 100 \text{ mg/L} \times 0,1 \text{ L} = 10 \text{ mg}$$

Preparação de nanofibras de carbono dopadas para utilização como catalisadores em electroxidação

$$m_{NaOH,pellets} = \frac{1 \frac{mol NaOH}{dm^3 Sol} \times 0,1 dm^3 Sol \times 40 \frac{g NaOH}{mol NaOH}}{\frac{98 g NaOH}{100 g pellets}} = 4,082 g pellets$$

7.2. Ensaio de Electrofiação

Tabela 7.1: Tabela-Resumo dos ensaios de electrofiação

Data	Nome	Lig:H ₃ PO ₄	Lenhina	H ₃ PO ₄	EtOH	Tempo Agitação	%Psup P:Zr	Percusor Zirconio	Caudal Lenhina (ml/h)	Caudal EtOH (ml/h)	DDP (kV)
08-04-2013	ZA0,3	-	-	-	-	5h	-	9,4 g Acetato de Zircónio diluido em Ácido Acético (16% Zr)+ 0,6023g PVP (6%)	0,3 ml/h ZrAc+PVP	-	(+7)(-7)
08-04-2013	ZA0,5	-	-	-	-	5h	-	9,4 g Acetato de Zircónio diluido em Ácido Acético (16% Zr)+ 0,6023g PVP (6%)	0,5 ml/h ZrAc+PVP	-	(+7,5)(-7,5)
09-04-2013	ZA0,1	-	-	-	-	5h	-	9,4 g Acetato de Zircónio diluido em Ácido Acético (16% Zr)+ 0,6023g PVP (6%)	0,1 ml/h ZrAc+PVP	-	(+8)(-8)
15-04-2013	LF0,15	1:0,15	5,004g	0,887g	4,415g	3h	-	-			
17-04-2013	LF0,3	1:0,3	5,003g	1,294g	7,706g	3h	-	-			(+7)(-7) (+12)(-12)
18-04-2013	LF0,01	1:0,01	5,005g	0,064g	4,957g	3h	-	-	1	0,1	(+6,5)(-6,5)
22-04-2013	LF0,1	1:0,1	5,008g	0,598g	5,289g	3h	-	-	2	0,2	(+8,5)(-8,5)
30-04-2013	LF0,1ZA1-1	1:0,1	5,007g	0,598	6,019g	3h50	1% 1:1	0,929 g Acetato de Zircónio diluido em Ácido Acético (16% Zr)			
02-05-2013	LF0,1ZA1-1	1:0,1	5,004g	0,582g	5,041g	5h15	1% 1:1	0,918 g Acetato de Zircónio diluido em Ácido Acético (16% Zr)			
02-05-2013	LF0,3	1:0,3	10,000g	3,515g	9,010g	3h10	-	-			

Preparação de nanofibras de carbono dopadas para utilização como catalisadores em electroxidação

06-05-2013	LF0,1ZA1-1	1:0,1	5,033g	0,573g	3,569g	3h+1h(+2m l EtOH)	1% 1:1	0,911 g Acetato de Zircónio diluido em Ácido Acético (16% Zr)
07-05-2013	LF0,1ZA1- 1PVP6	1:0,1	5,035g	0,592g	5,013g	3h50 (ZrAc+PVP) +3h10(Lig+ H3PO4+ZrA c+PVP)	1% 1:1	1,001 g (Acetato de Zircónio diluido em Ácido Acético (16% Zr)+ 6% PVP)
07-05-2013	LF0,1ZA0,5-1	1:0,1	4,999g	0,606g	5,001g	4h	0,5% 1:1	0,46 g Acetato de Zircónio diluido em Ácido Acético (16% Zr)
07-05-2013	LF0,1ZA0,5-1	1:0,1	4,999g	0,606g	5,001g	4h	0,5% 1:1	0,46 g Acetato de Zircónio diluido em Ácido Acético (16% Zr)
13-05-2013	LF0,1ZP0,5-1	1:0,1	5,012g	0,602g	5,015g	4h15	0,5% 1:1	0,379 g n-Propóxido de Zircnonio (IV), 70wt% em 1-Propanol
13-05-2013	LF0,1ZP0,5-2	1:0,1	5,013g	0,595g	5,002g	4h15	0,5% 1:2	0,752 g n-Propóxido de Zircnonio (IV), 70wt% em 1-Propanol
14-05-2013	LF0,1ZP0,5-2	1:0,1	5,000g	0,580g	4,256g	3h56	0,5% 1:2	0,753 g n-Propóxido de Zircnonio (IV), 70wt% em 1-Propanol
15-05-2013	LF0,1ZP0,5-2	1:0,1	5,009g	0,578g	4,253g	4h05	0,5% 1:2	0,780 g n-Propóxido de Zircnonio (IV), 70wt% em 1-Propanol
16-05-2013	LF0,1ZP0,5-2	1:0,1	5,010g	0,589g	4,247g	3h30	0,5% 1:2	0,762 g n-Propóxido de Zircnonio (IV), 70wt% em 1-Propanol
17-05-2013	Teste de solubilidade Lig+ZP+H ₃ PO ₄	calculada 1:0,2076	2,5g	0,609g	-	10min	1:1	2,5 g n-Propóxido de Zircnonio (IV), 70wt% em 1-Propanol
17-05-2013	Teste de solubilidade Lig+Propanol	-	2,5g	-	-	1h10 (70°C) + 35min	-	-
20-05-2013	Teste de solubilidade Lig+Propanol	-	2,5g	-	-	3h (70°C)	-	-

Preparação de nanofibras de carbono dopadas para utilização como catalisadores em electroxidação

21-05-2013	LF0,2ZP0,5-1	1:0,2	5,002g	1,168g	5,009g	6h15	0,5% 1:1	0,377 g n-Propóxido de Zircônio (IV), 70wt% em 1-Propanol
27-05-2013	LF0,2ZP0,5-2A	1:0,2	4,998g	1,168g	5,009g	2h40+1h40 +3h35(1ml EtOH) +1h55(2ml EtOH)	0,5% 1:2	0,762 g n-Propóxido de Zircônio (IV), 70wt% em 1-Propanol
29-05-2013	LF0,2ZP0,5-2B	1:0,2	5,000g	1,175g	5,028g	4h05	0,5% 1:2	0,752 g n-Propóxido de Zircônio (IV), 70wt% em 1-Propanol
03-06-2013	LF0,2	1:0,2	10,004g	2,386g	10,014g	3h30	-	-

Tabela 7.2: Tabela-Resumo para os tratamentos e análises realizadas às fibras electrofiadas

Data	Nome	Estabilizadas	Carbonizadas	Lavadas	Obs	N2	CO2	XPS	DTP	SEM
08-04-2013	ZA0,3		Calcinadas, 50%, 500°C 2h, Ar		Metade da quantidade saiu com tonalidade escura. A outra metade saiu castanha/amarelada					
08-04-2013	ZA0,5									
09-04-2013	ZA0,1		Calcinadas, 50%, 500°C 2h, Ar		Metade da quantidade saiu com tonalidade escura. A outra metade saiu castanha/amarelada					
15-04-2013	LF0,15				Falhou, demasiado viscosa, secou dentro do capilar antes de chegar a agulha					
17-04-2013	LF0,3	Sim, não fundiu			Primeiro saiu spray. +1h30 agitação 90°C					
18-04-2013	LF0,01	Sim, fundiu								
22-04-2013	LF0,1	Sim, 35min+1h50 (200°C), não fundiu								
30-04-2013	LF0,1ZA1-1									
02-05-2013	LF0,1ZA1-1									
02-05-2013	LF0,3									
06-05-2013	LF0,1ZA1-1				Solução demasiado viscosa. Depois de adicionar 2ml EtOH fez spray/pó negro. Parafilme rompido.					

07-05-2013	LF0,1ZA1-1PVP6			1º fez-se 3g de AcZr+6%PVP, agitação sin calentamento, e se retirou 0,98g desta dissolução para añadir a la Lig+H3PO4. Ha salido spray/polvo negro				
07-05-2013	LF0,1ZA0,5-1	83,1%, 35min+1h 200°C	68,1%, 500°C, 2h, N2	1a tirada (3/0,3), fibras muito curtas, quase spray. Um frasco <i>vial</i> com fibras fundidas e outro com não fundidas				
07-05-2013	LF0,1ZA0,5-1	81,4% 35min+1h 200°C	68,1%, 500°C, 2h, N2	1a tirada (3/0,3), fibras mui cortas, quase spray. 2a tirada (5/0,4) o mesmo.				
13-05-2013	LF0,1ZP0,5-1	83,0%, 35min+1h 200°C	70,1%, 500°C, 2h, N2					
13-05-2013	LF0,1ZP0,5-2			Electrospray. Parafilm roto				
14-05-2013	LF0,1ZP0,5-2			Electrospray, Solução secou dentro da agulha				
15-05-2013	LF0,1ZP0,5-2			Parafilm roto, Solução seca				
16-05-2013	LF0,1ZP0,5-2			Parafilm roto, Solução seca				
17-05-2013	Teste de solubilidade Lig+ZP+H ₃ PO ₄			Solução seca, colada às paredes. Adicionados 2,5 ml de 2-Propanol, continuo colado.				
17-05-2013	Teste de solubilidade Lig+Propanol			2,5g Lig+2,5g 2-Propanol. Lignina dissolvida, seca, colada ao fundo, propanol sobrenadante, negro. Frasco levou teflon e parafilm				
20-05-2013	Teste de solubilidade Lig+Propanol			2,5g Lig+2,5g 2-Propanol. Lignina dissolvida, seca, colada ao fundo, propanol sobrenadante, negro. Frasco levou teflon e parafilm				

Preparação de nanofibras de carbono dopadas para utilização como catalisadores em electroxidação

21-05-2013	LF0,2ZP0,5-1	86,1%, 35min+1h (200°C)	71,7%, 500°C 2h N2	Sim, com 5120 ml	Parafilm rompido mas solução normal	X	X		X	X
27-05-2013	LF0,2ZP0,5-2A	87,7%, 35min+1h (200°C)	70,3%, 500°C 2h N2	Sim, com 960 ml	Parafilm rompido mas solução normal					
29-05-2013	LF0,2ZP0,5-2B	85,8%, 35min+1h (200°C)	73,4%, 500°C 2h N2	Sim, com 960 ml	Parafilm rompido mas solução normal	X	X		X	X
03-06-2013	LF0,2	82,2%, 33min+1h (200°C)	18,6% 900°C 15min N2	Sim, com 1920 ml	Parafilm rompido, solução um pouco líquida mas saiu normal	X	X	X	X	X
03-06-2013	LF0,2	82,2%, 33min+1h (200°C)	66,1% 500°C 2h N2	Sim, com 3840 ml	Parafilm rompido, solução um pocuo líquida mas saiu normal	X	X		X	X

7.3. Ensaio de Adsorção de Gases

Tabela 7.3: Adsorção de azoto a 77 K para a LF02900W.

Ramo de Adsorção		Ramo de Adsorção		Ramo de Dessorção	
P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)
0,000	0,000	0,800	722,030	0,995	731,893
0,001	286,270	0,830	723,426	0,967	730,750
0,002	307,236	0,860	724,809	0,932	729,320
0,002	322,092	0,900	726,505	0,912	728,348
0,005	356,646	0,930	727,915	0,900	727,720
0,010	384,246	0,960	729,348	0,860	726,241
0,031	445,696	0,985	730,842	0,831	724,959
0,049	482,147	0,995	731,893	0,800	723,612
0,062	504,515			0,750	721,435
0,084	537,271			0,700	719,065
0,100	558,203			0,650	716,452
0,120	582,018			0,600	713,745
0,140	603,382			0,550	710,754
0,161	622,043			0,500	707,446
0,182	638,287			0,402	699,315
0,204	651,863			0,302	686,788
0,252	673,239				
0,310	687,427				
0,364	694,676				
0,417	699,650				
0,449	702,341				
0,500	705,969				
0,550	709,156				
0,600	712,143				
0,650	714,850				
0,700	717,359				
0,750	719,756				

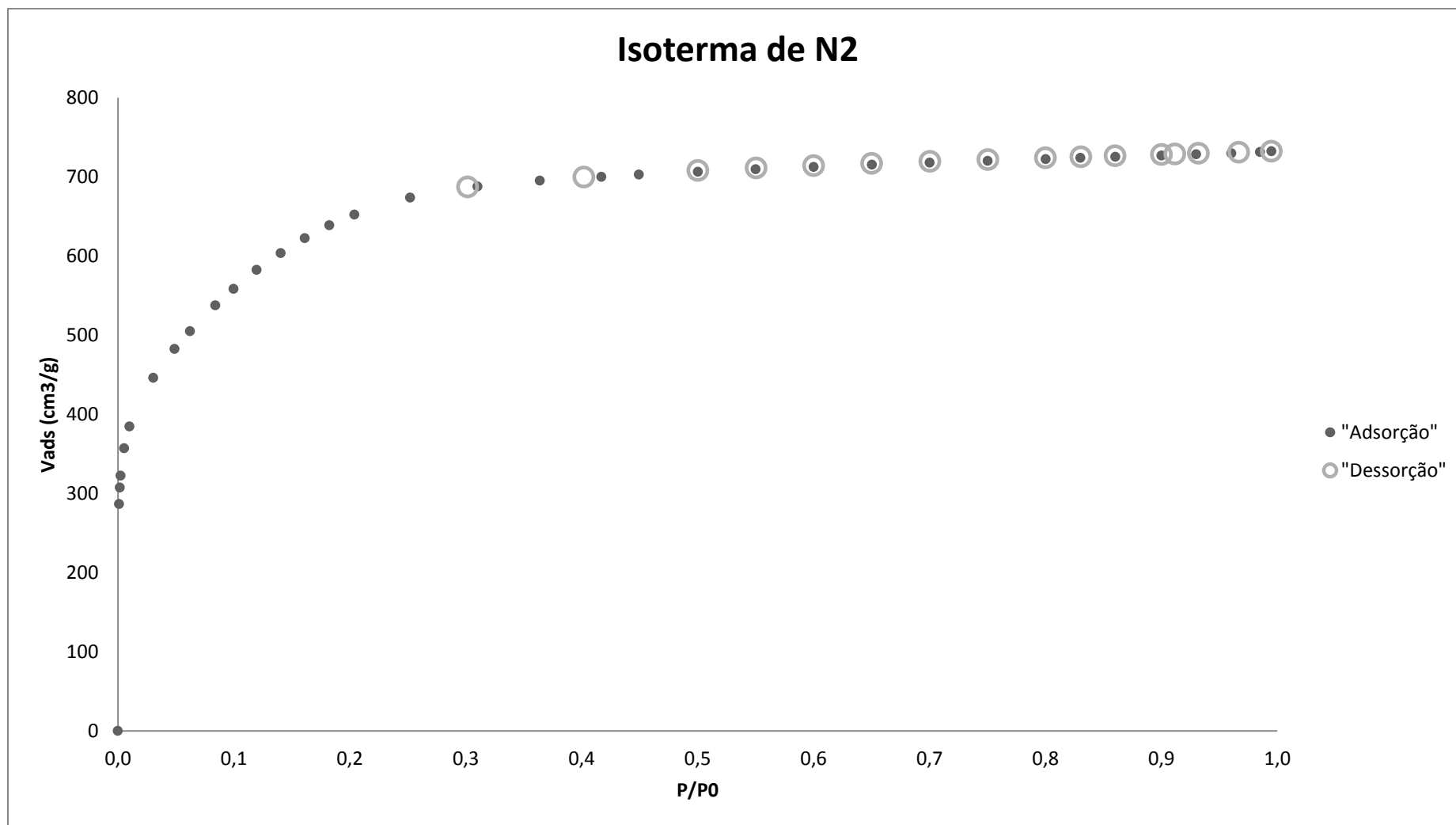


Figura 7.1: Isotérmica de Azoto para LF02900W. (●) Ramo de Adsorção; (○) Ramo de Dessorção

Tabela 7.4: Adsorção de azoto a -77 K para a LF02500W.

Ramo de Adsorção		Ramo de Adsorção		Ramo de Dessorção	
P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)
0,000	0,000	0,901	0,045	0,967	0,644
0,006	-0,055	0,949	0,135	0,942	0,646
0,013	-0,028	0,960	0,307	0,912	0,727
0,031	0,035	0,985	0,578	0,882	0,761
0,051	0,084	0,995	0,742	0,832	0,860
0,061	0,115			0,812	0,850
0,081	0,161			0,801	0,824
0,101	0,187			0,750	0,976
0,121	0,216			0,682	1,080
0,141	0,247			0,632	1,136
0,161	0,281			0,581	1,222
0,181	0,292			0,531	1,282
0,201	0,307			0,481	1,342
0,251	0,312			0,382	1,415
0,301	0,289			0,281	1,403
0,350	0,268				
0,420	0,219				
0,470	0,167				
0,520	0,106				
0,570	0,040				
0,620	-0,005				
0,670	-0,012				
0,719	-0,067				
0,769	-0,096				
0,819	-0,163				
0,849	-0,033				
0,860	0,006				

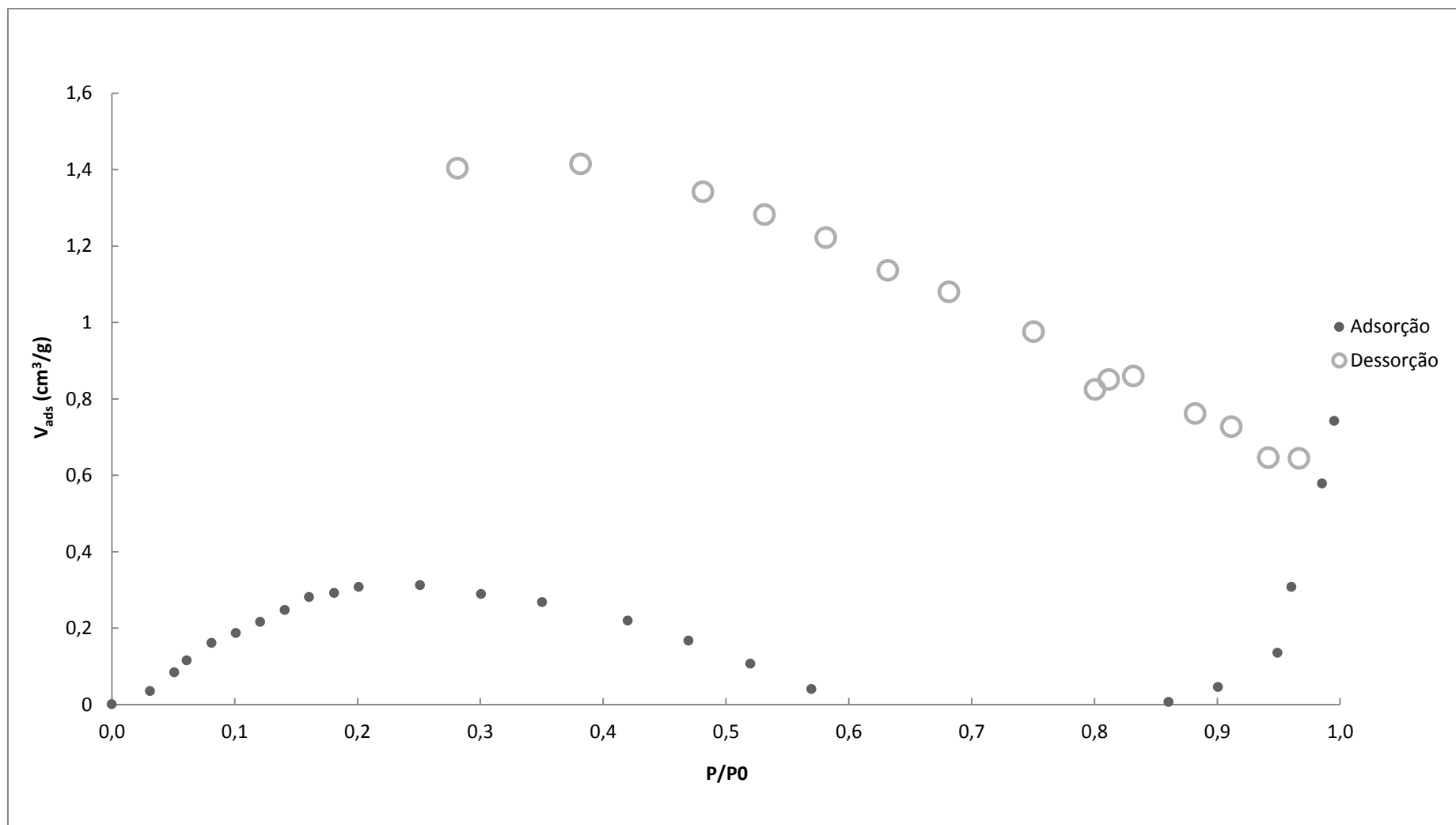


Figura 7.2: Isotérmica de Azoto para LF02500W. (●) Ramo de Adsorção; (○) Ramo de Dessorção

Tabela 7.5: Adsorção de azoto a 77 K para a LF02ZP05-1W.

Ramo de Adsorção		Ramo de Adsorção		Ramo de Dessorção	
P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)
0,000	0,000	0,960	25,890	0,967	26,595
0,024	0,328	0,985	26,825	0,942	25,951
0,035	0,527	0,995	27,376	0,912	25,179
0,050	0,822			0,900	24,933
0,060	1,059			0,851	23,614
0,080	1,501			0,800	22,254
0,100	1,970			0,750	20,868
0,121	2,426			0,700	19,480
0,141	2,947			0,601	16,731
0,161	3,480			0,500	13,911
0,180	4,019			0,400	11,103
0,201	4,585			0,300	8,262
0,250	5,759			0,967	26,595
0,301	7,005			0,942	25,951
0,351	8,348			0,912	25,179
0,400	9,645				
0,450	11,004				
0,500	12,328				
0,550	13,671				
0,600	15,044				
0,650	16,502				
0,700	17,902				
0,750	19,328				
0,800	20,806				
0,850	22,323				
0,900	23,845				
0,930	24,859				

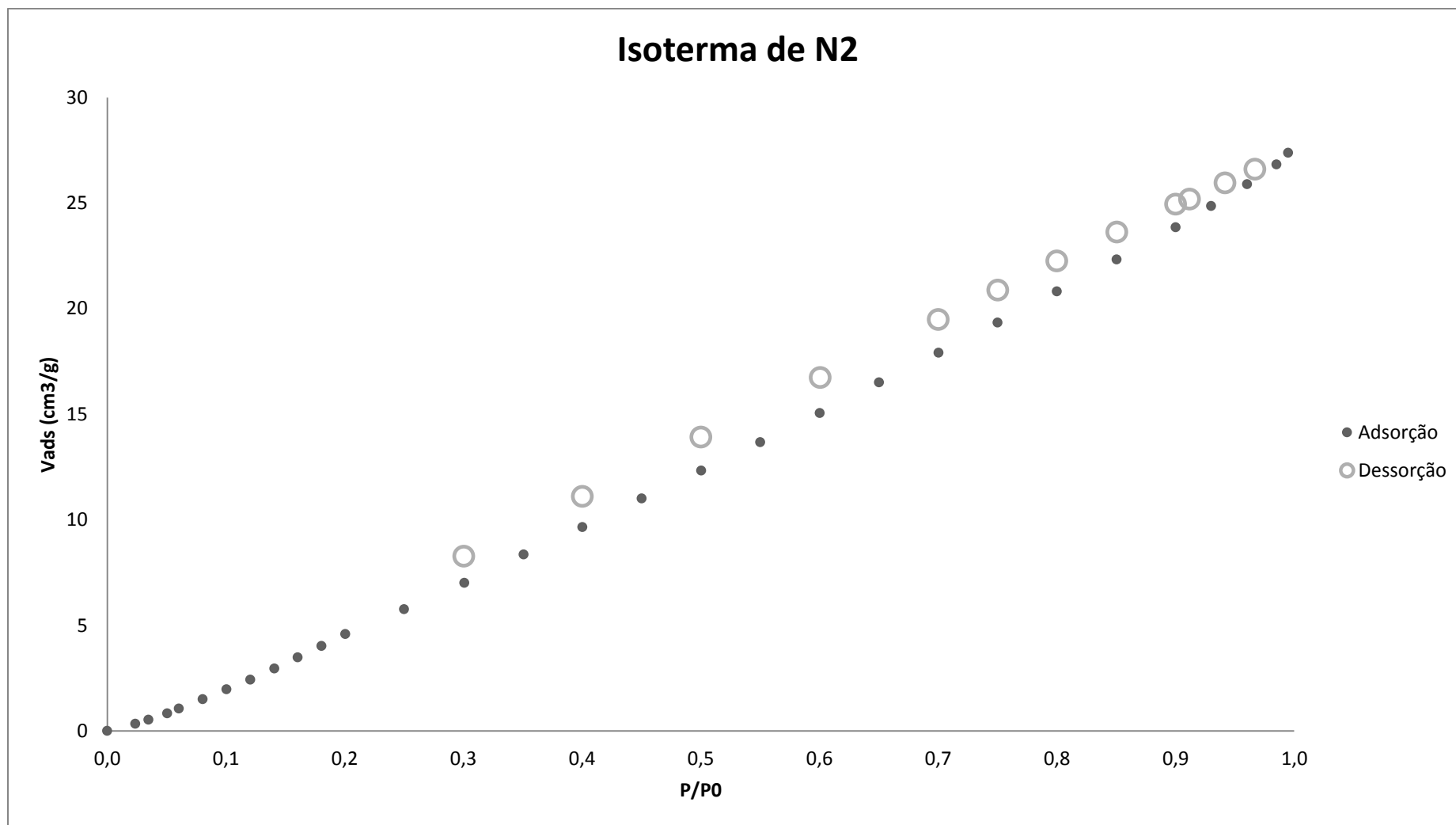


Figura 7.3: Isotérmica de Azoto para LF02ZP05-1W. (●) Ramo de Adsorção; (○) Ramo de Dessorção

Tabela 7.6: Adsorção de azoto a -77 K para a LF02ZP05-2BW.

Ramo de Adsorção	
P/P ₀	V (cm ³ /g)
0,000	0,000
0,026	0,125
0,035	0,159
0,051	0,190
0,060	0,213
0,081	0,227
0,100	0,247
0,120	0,277
0,140	0,282
0,160	0,281
0,180	0,266
0,220	0,239
0,270	0,189
0,320	0,113
0,370	0,017
0,420	-0,070
0,470	-0,170
0,520	-0,321
0,570	-0,426

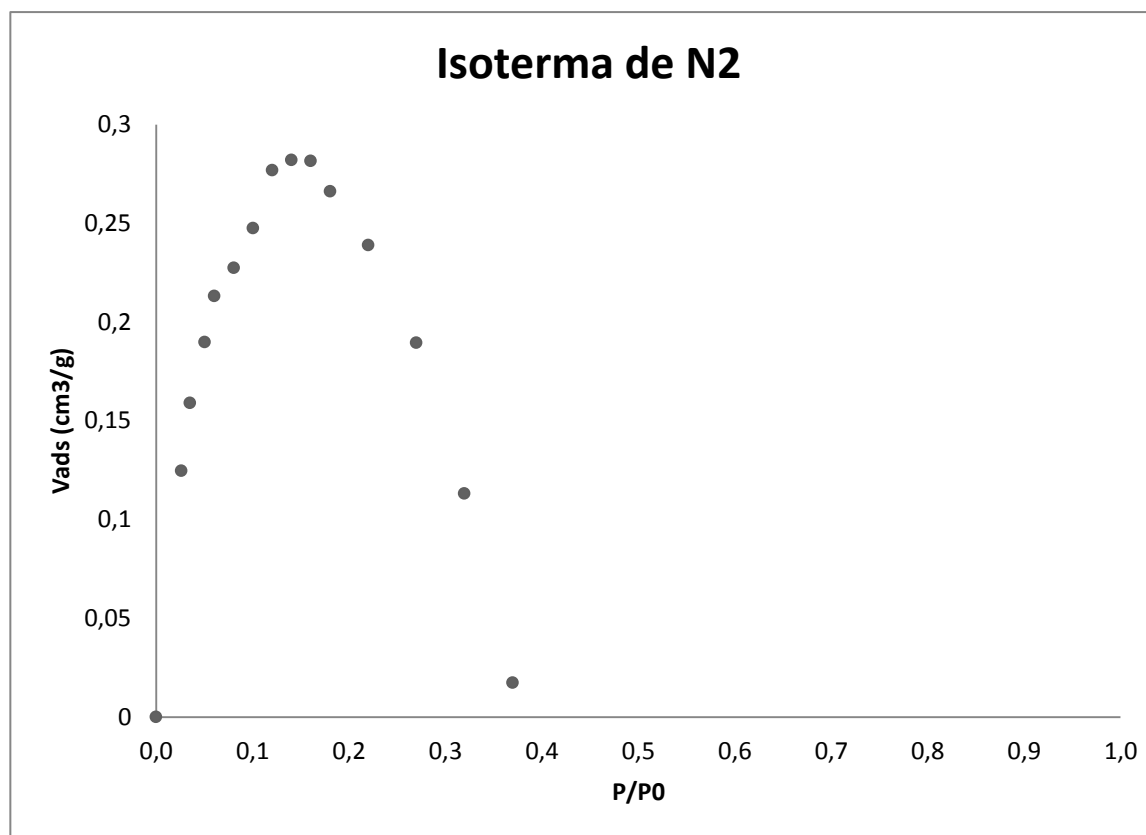


Figura 7.4: Isotérmica de Azoto para LF02ZP05-2BW. (●) Ramo de Adsorção

Tabela 7.7: Adsorção de dióxido de carbono a 273 K das amostras preparadas.

LF02900W		LF02500W		LF02ZP05-1W		LF02ZP05-2BW	
P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)	P/P ₀	V (cm ³ /g)
0,001	10,93	0,002	12,74	0,002	9,81	0,001	6,73
0,003	21,47	0,004	19,93	0,004	14,92	0,004	13,16
0,005	27,16	0,005	24,41	0,005	18,15	0,007	16,92
0,006	33,83	0,006	26,76	0,006	19,87	0,009	19,20
0,010	45,12	0,010	31,95	0,010	23,56	0,012	21,52
0,013	55,39	0,013	35,82	0,013	26,34	0,014	23,46
0,014	60,22	0,014	37,60	0,014	27,67	0,015	24,10
0,017	69,33	0,017	40,52	0,017	29,75	0,017	25,43
0,021	77,81	0,021	43,01	0,021	31,53	0,020	27,11
0,022	82,00	0,022	44,26	0,022	32,50	0,022	28,36
0,025	89,88	0,025	46,28	0,025	33,98	0,026	29,98
0,030	100,92	0,030	48,78	0,030	35,79	0,030	31,49

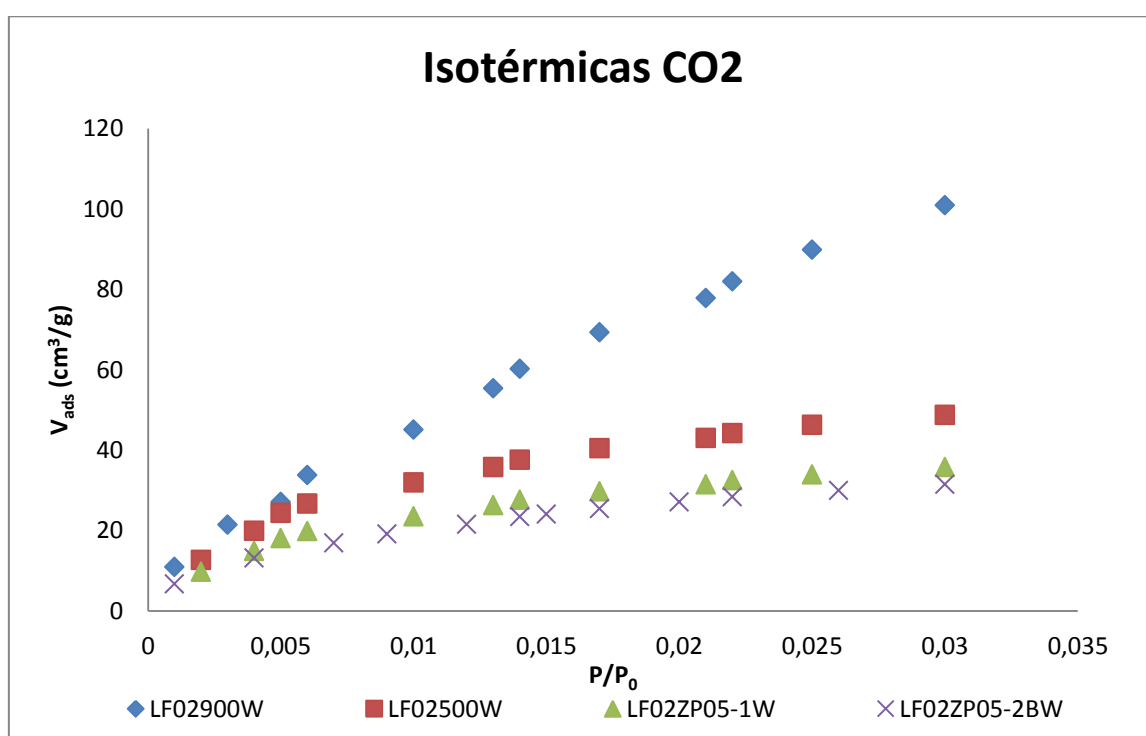


Figura 7.5: Isotérmica de Dióxido de Carbono para as quatro fibras preparadas

7.4. Gráficos de XPS

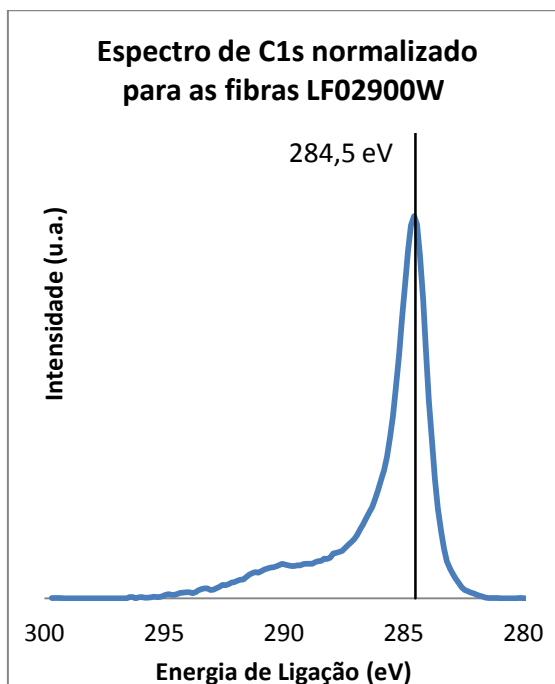


Figura 7.6: Espectro de C1s normalizado para as fibras LF02900W.

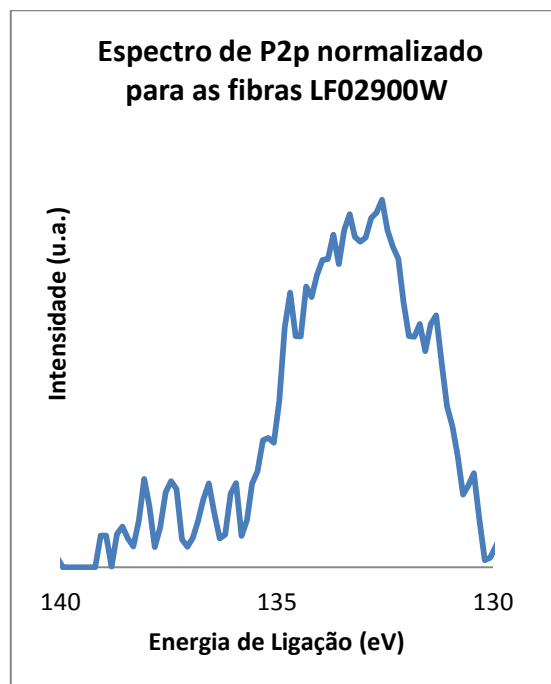


Figura 7.8: Espectro de P2p normalizado para as fibras LF02900W.

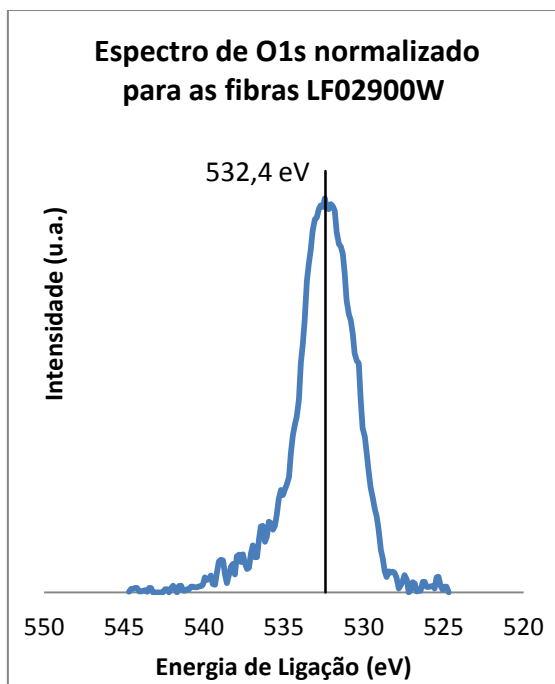


Figura 7.7: Espectro de O1s normalizado para as fibras LF02900W.

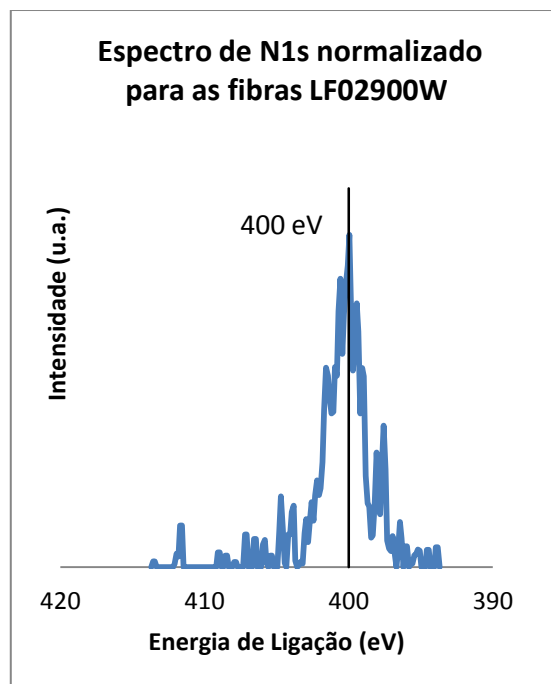


Figura 7.9: Espectro de N1s normalizado para as fibras LF02900W.

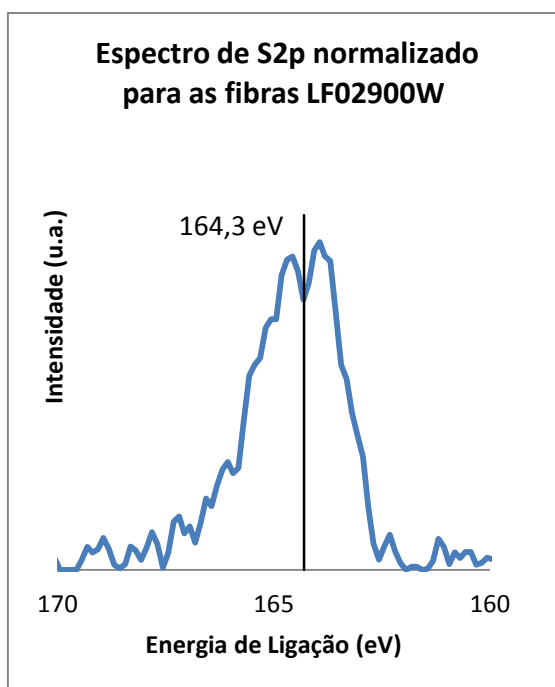


Figura 7.10: Espectro de S2p normalizado para as fibras LF02900W

7.5. Ensaio de Electroxidação

7.5.1. Meio Ácido – H_2SO_4

7.5.1.1. Calibração de Fenol

Solução Mãe:

Tabela 7.8: Solução Mãe de Fenol em H_2SO_4

Solução Mãe		
massa Fenol	10,80	mg
massa H_2SO_4	105,12	ml
Concentração	102,74	ppm

Tabela 7.9: Padrões de Fenol em H_2SO_4

Concentração	0 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm
Wavelength (nm): 269,45	0,0263	0,1101	0,2050	0,2788	0,3614	0,5311	0,7045	0,8689
m amostra (g)	0,0000	0,5293	1,0473	1,5714	2,0906	3,1520	4,2132	5,2334
m H_2SO_4 (g)	0,0000	10,0589	9,5788	9,0551	8,4774	7,4860	6,4271	5,3672
m total (g)	0,0000	10,5882	10,6261	10,6265	10,5680	10,6380	10,6403	10,6006
Concentração (ppm)	0,0000	5,1359	10,1258	15,1926	20,3242	30,4411	40,6811	50,7210

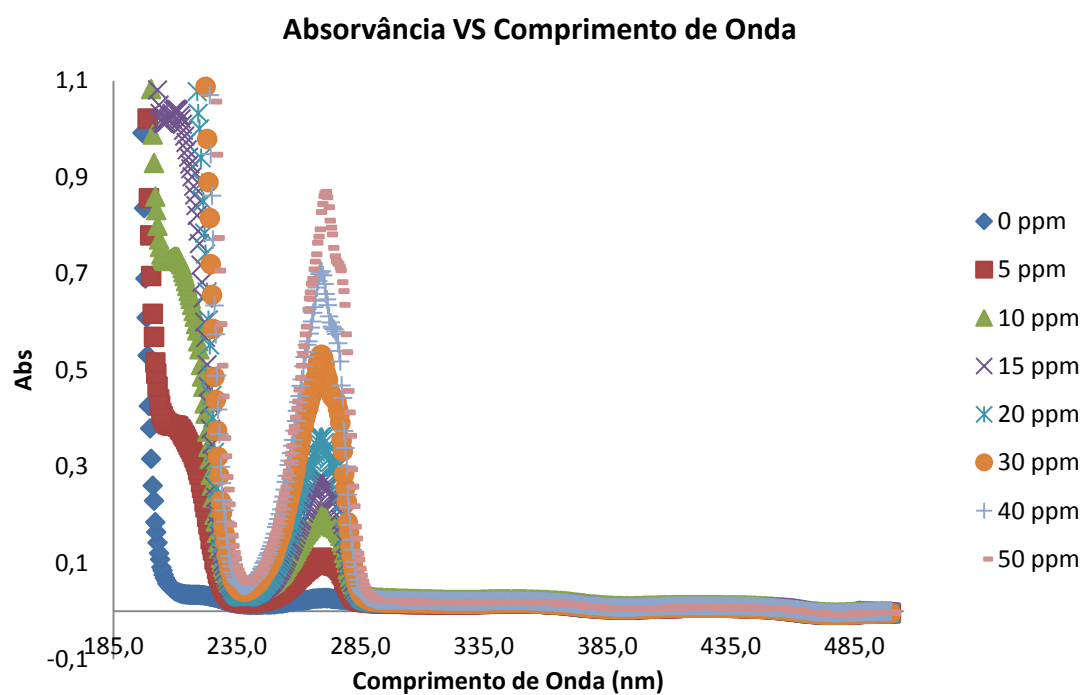


Figura 7.11: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de fenol em H_2SO_4

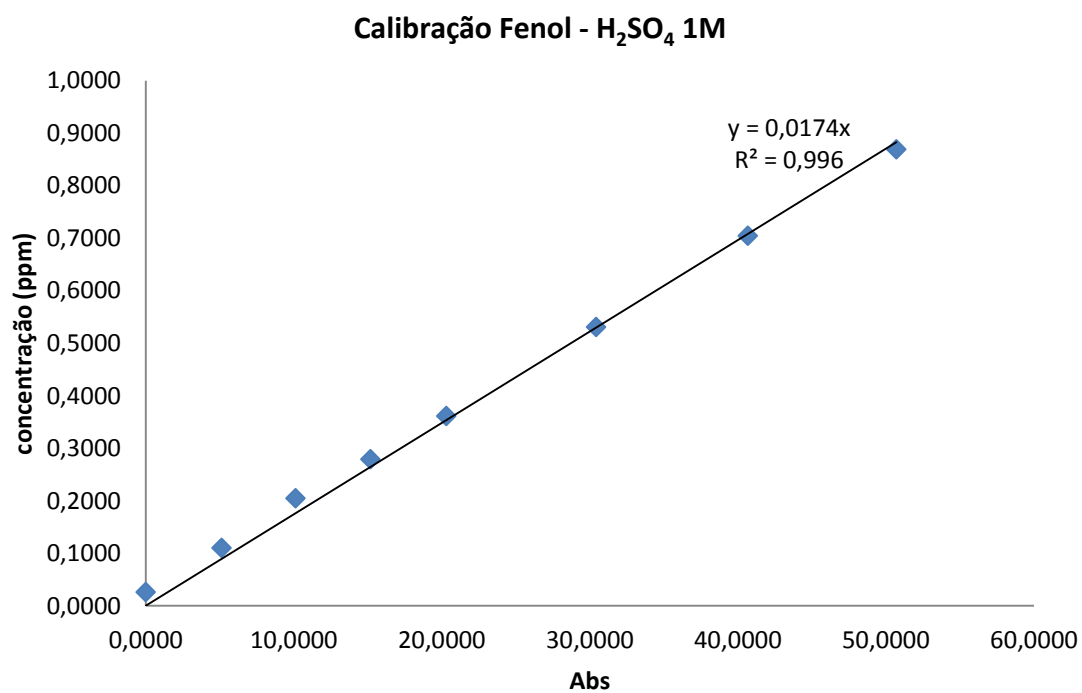


Figura 7.12: Recta de calibração para fenol em H₂SO₄ 1M

7.5.1.2. Calibração de Hidroquinona

Solução Mãe:

Tabela 7.10: Solução Mãe de HQ em H_2SO_4

Solução Mãe		
massa HQ	10,40	mg
massa H_2SO_4	105,52	ml
Concentração	98,56	ppm

Tabela 7.11: Padrões de HQ em H_2SO_4

Concentração	0 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm
Wavelength (nm): 288,01	0,0219	0,1466	0,2548	0,3779	0,4927	0,7332	0,9690	1,2073
m amostra (g)	0,0000	0,5307	1,0402	1,5811	2,1074	3,1465	4,1870	5,2207
m H_2SO_4 (g)	0,0000	10,1695	9,6035	9,0793	8,5616	7,5021	6,4106	5,3807
m total (g)	0,0000	10,7002	10,6437	10,6604	10,6690	10,6486	10,5976	10,6014
Concentração (ppm)	0,0000	4,8885	9,6325	14,6184	19,4688	29,1239	38,9413	48,5379

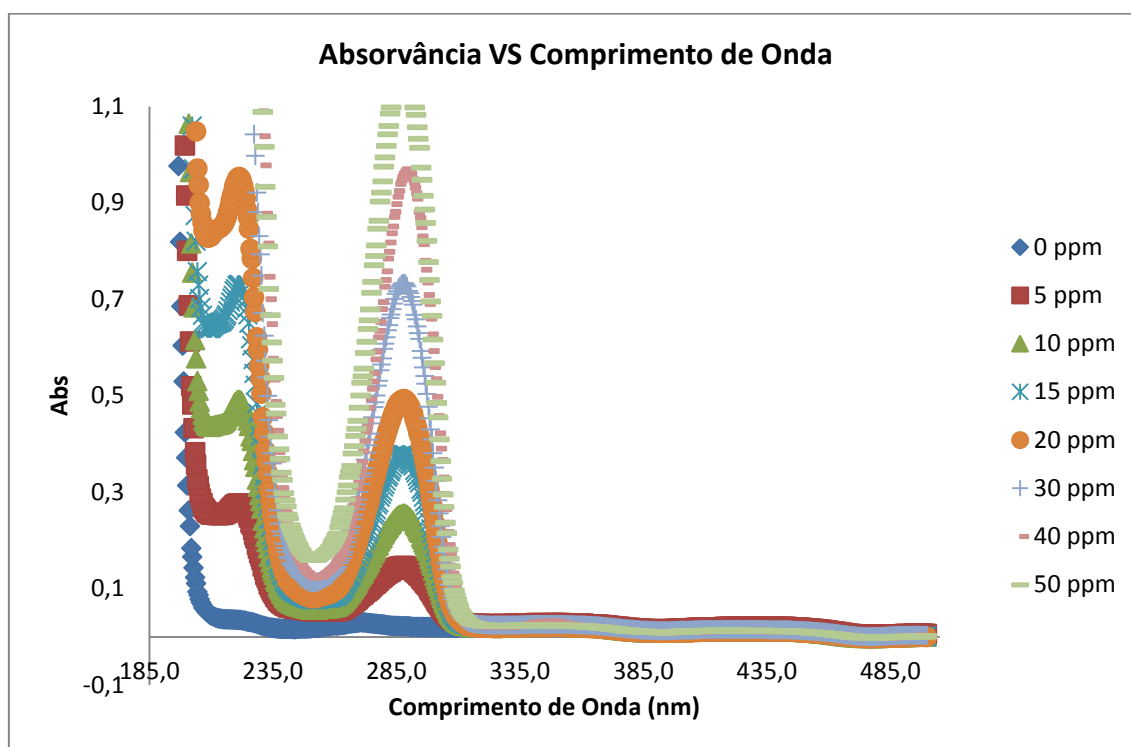


Figura 7.13: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de HQ em H_2SO_4

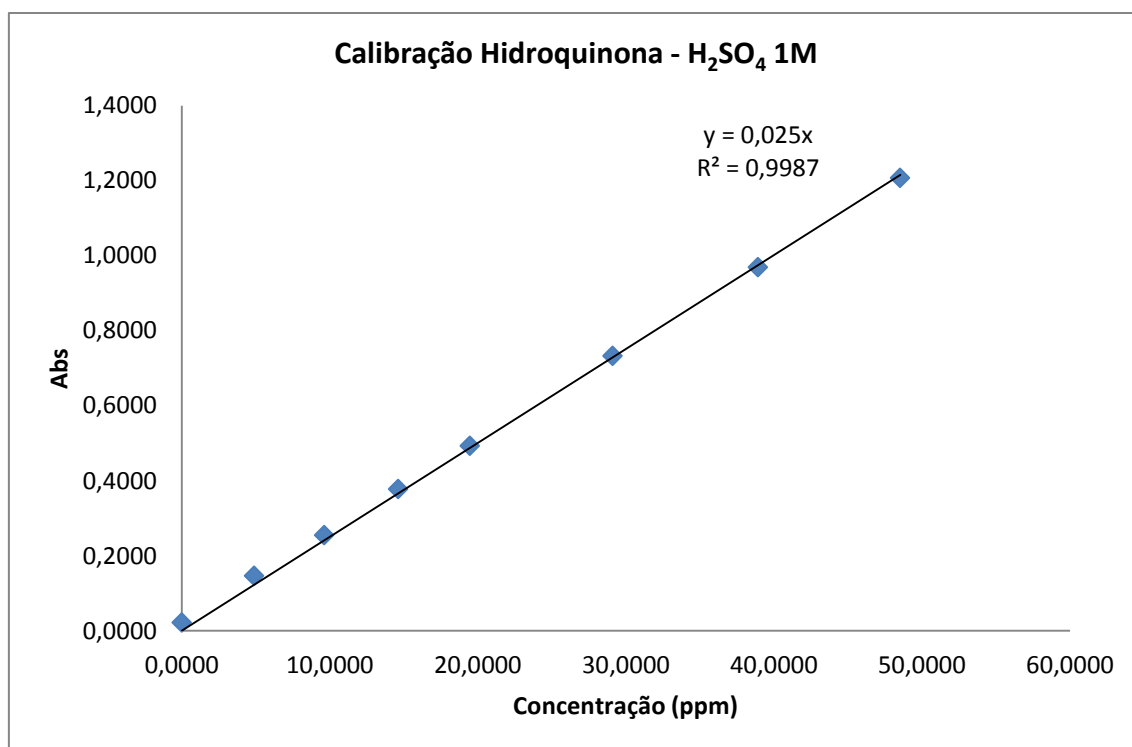


Figura 7.14: Recta de calibração para HQ em H_2SO_4 1M

7.5.1.3. Calibração de Benzoquinona

Solução Mãe:

Tabela 7.12: Solução Mãe de BQ em H₂SO₄

Solução Mãe		
massa BQ	11,30	mg
massa H ₂ SO ₄	100,00	ml
Concentração	113,00	ppm

Tabela 7.13: Padrões de BQ em H₂SO₄

Concentração	0 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	40 ppm
Wavelength (nm): 246,43	0,0570	1,2648	2,2833	3,3821	10,0000	10,0000
m amostra (g)	0,0000	0,5824	1,1040	1,6135	2,1311	4,1129
m H ₂ SO ₄ (g)	0,0000	9,8036	9,5222	8,9925	8,4849	6,3556
m total (g)	0,0000	10,3860	10,6262	10,6060	10,6160	10,4685
Concentração (ppm)	0,0000	6,3365	11,7400	17,1908	22,6841	44,3958

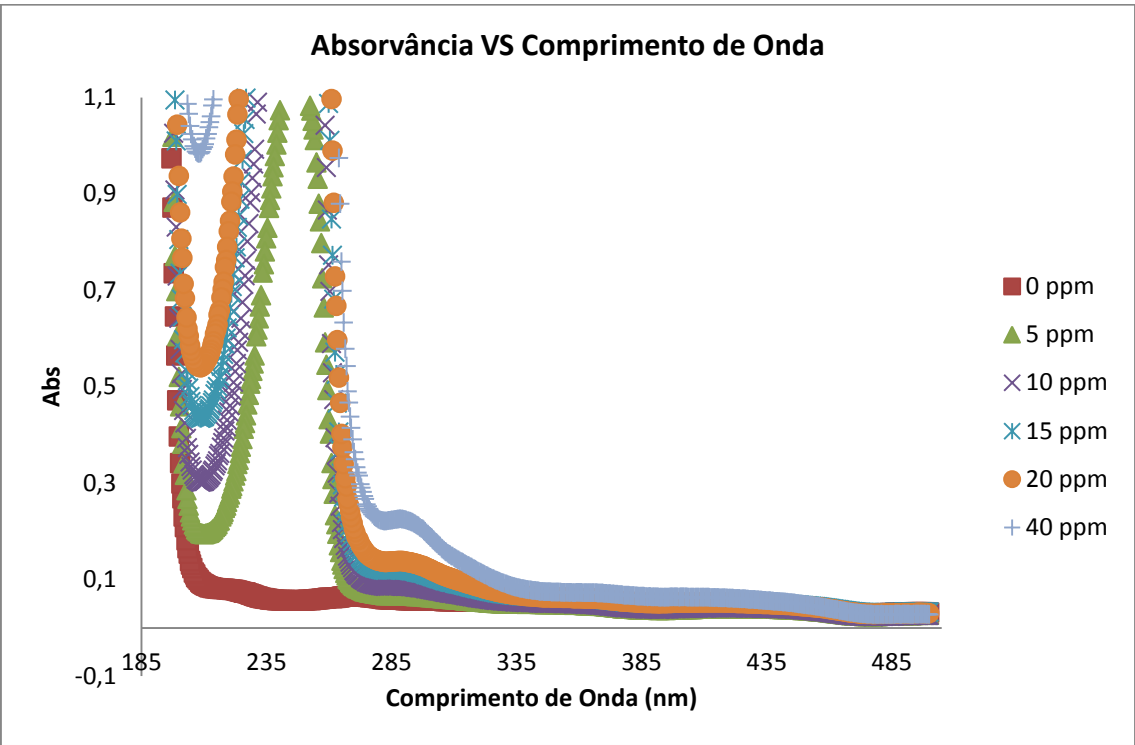


Figura 7.15: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de BQ em H₂SO₄

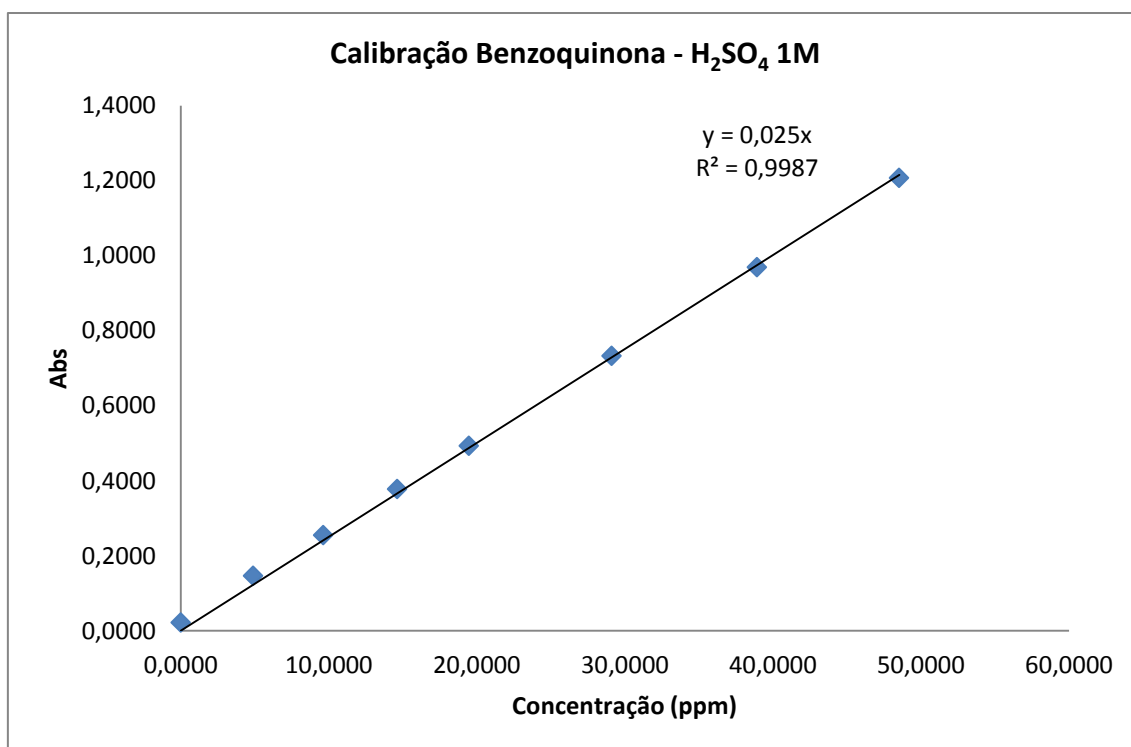


Figura 7.16: Recta de calibração para BQ em H₂SO₄ 1M

7.5.1.4. Ensaio de electroxidação sem fibras em meio ácido

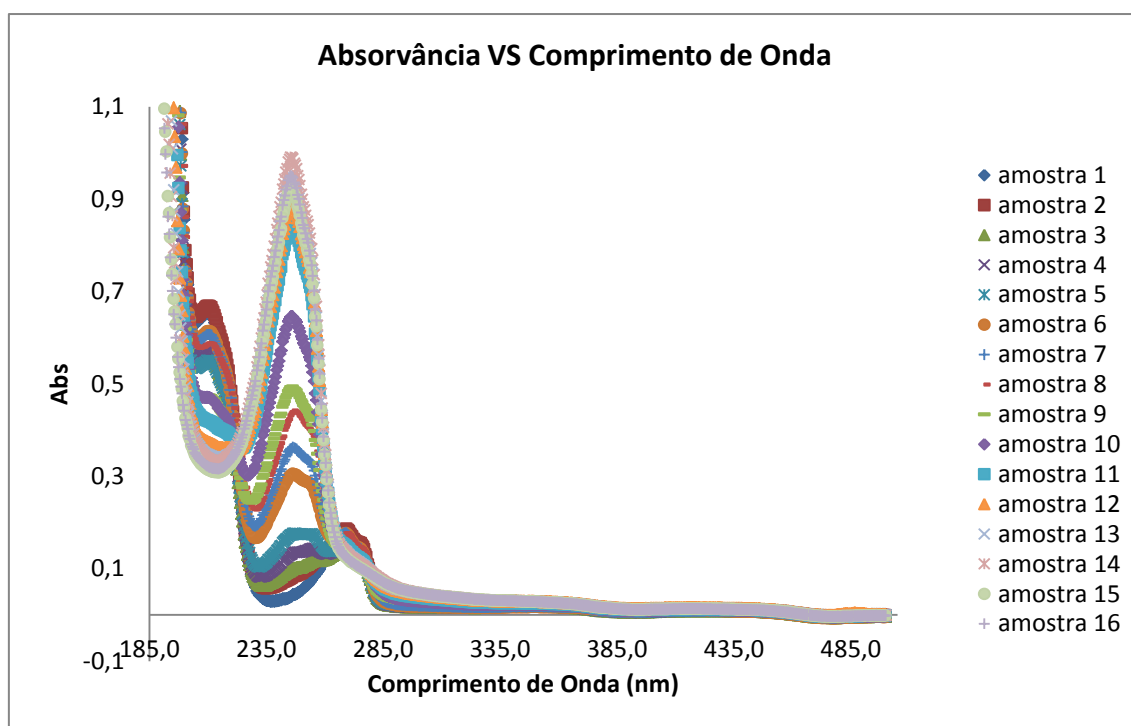


Figura 7.17: Ensaio de electroxidação sem fibras em meio ácido

7.5.1.5. Ensaio de adsorção em meio ácido

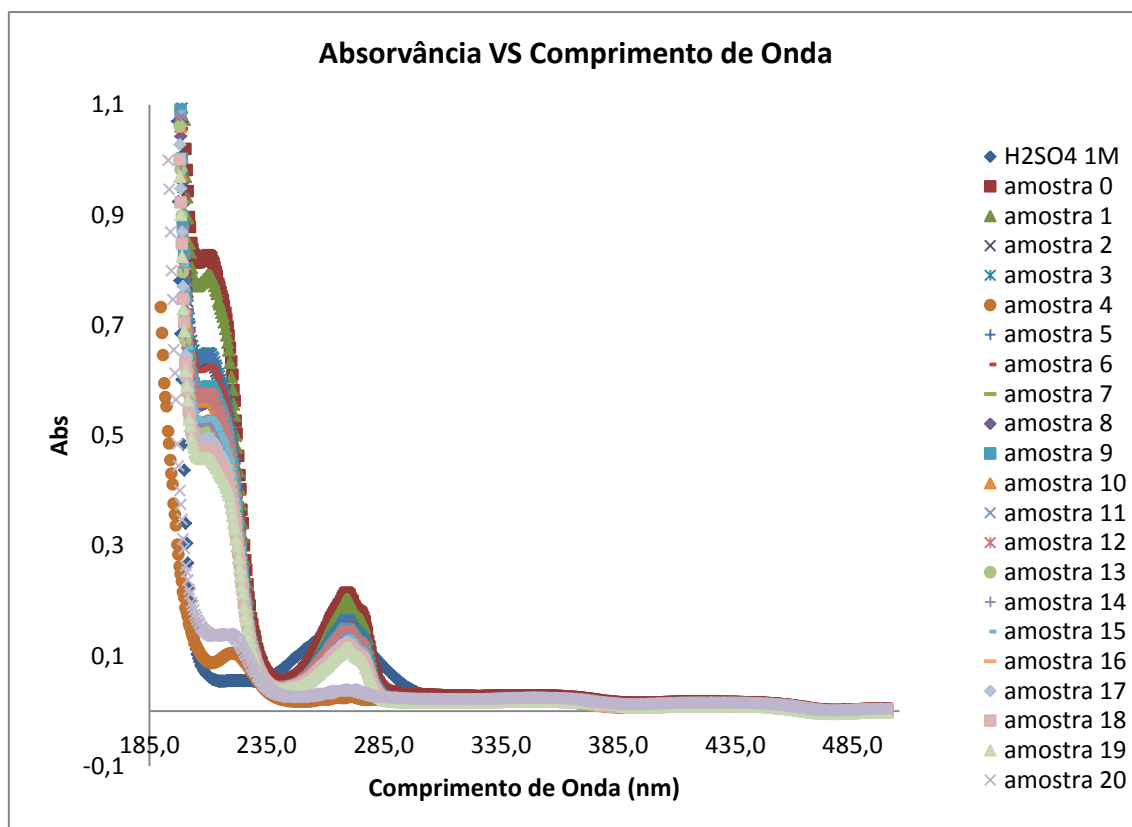


Figura 7.18: Ensaio de adsorção em meio ácido

7.5.1.6. Ensaio de electroxidação com fibras em meio ácido

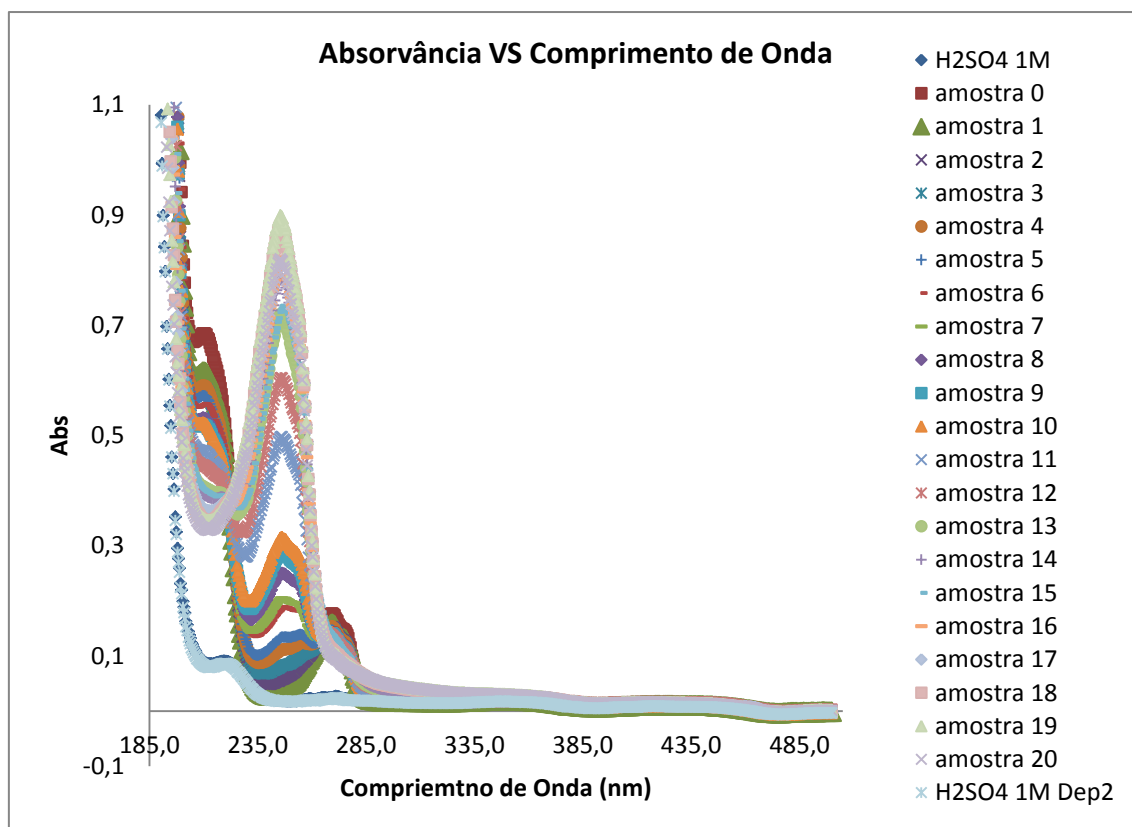


Figura 7.19: Ensaio de electroxidação com fibras em meio ácido

7.5.2.Meio Básico – NaOH

7.5.2.1. Calibração de Fenol

Solução Mãe:

Tabela 7.14: Solução Mãe de Fenol em NaOH

Solução Mãe		
massa Fenol	10,40	mg
massa NaOH	103,95	ml
Concentração	100,05	ppm

Tabela 7.15: Padrões de Fenol em NaOH

Concentração	0 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm
Wavelength (nm): 287,07	0,0250	0,1751	0,3334	0,4683	0,6229	0,9247	1,2283	0,0250
m amostra (g)	0,0000	0,5223	1,0745	1,5387	2,0520	3,1044	4,1052	0,0000
m NaOH (g)	0,0000	9,7692	9,2599	8,7801	8,1942	7,1942	6,0602	0,0000
m total (g)	0,0000	10,2915	10,3344	10,3188	10,2462	10,2986	10,1654	0,0000
Concentração (ppm)	0,0000	5,0774	10,4020	14,9184	20,0360	30,1575	40,4023	0,0000

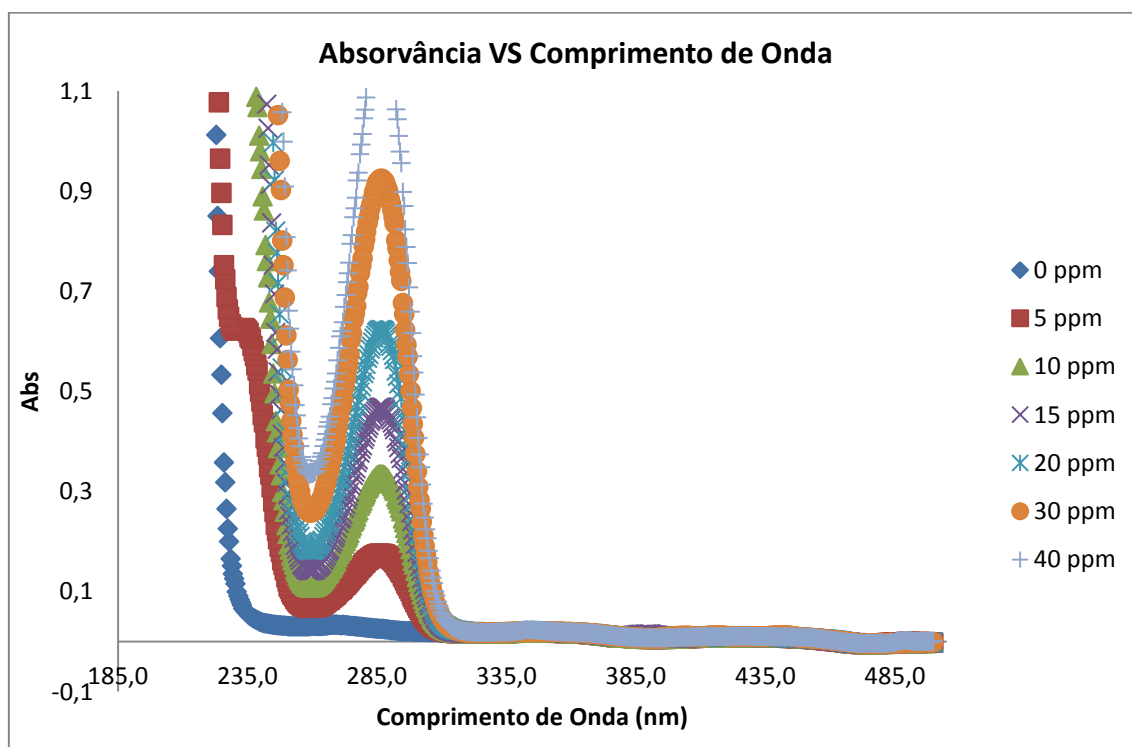


Figura 7.20: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de fenol em NaOH

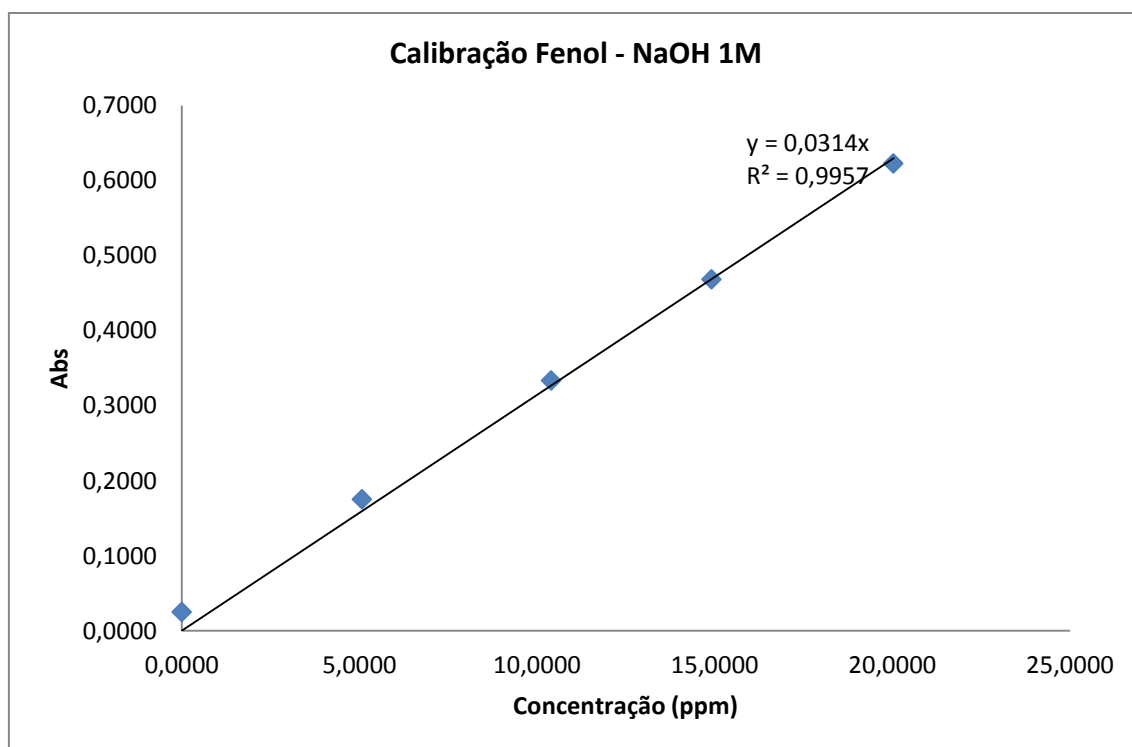


Figura 7.21: Recta de calibração para fenol em NaOH 1M

7.5.2.2. Calibração de Hidroquinona

Solução Mãe:

Tabela 7.16: Solução Mãe de HQ em NaOH

Solução Mãe		
massa HQ	10,3	mg
massa NaOH	100	ml
Concentração	103	ppm

Tabela 7.17: Padrões de HQ em NaOH

Concentração	0 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	40 ppm
Wavelength (nm): 313,99	0,0459	0,5523	0,9070	1,2110	1,5402	2,3913
m amostra (g)	0,0000	0,5638	1,0620	1,5648	2,0774	4,1268
m NaOH (g)	0,0000	9,8274	9,3349	8,7882	8,1048	6,2360
m total (g)	0,0000	10,3912	10,3969	10,3530	10,1822	10,3628
Concentração (ppm)	0,0000	5,5885	10,5210	15,5679	21,0143	41,0179

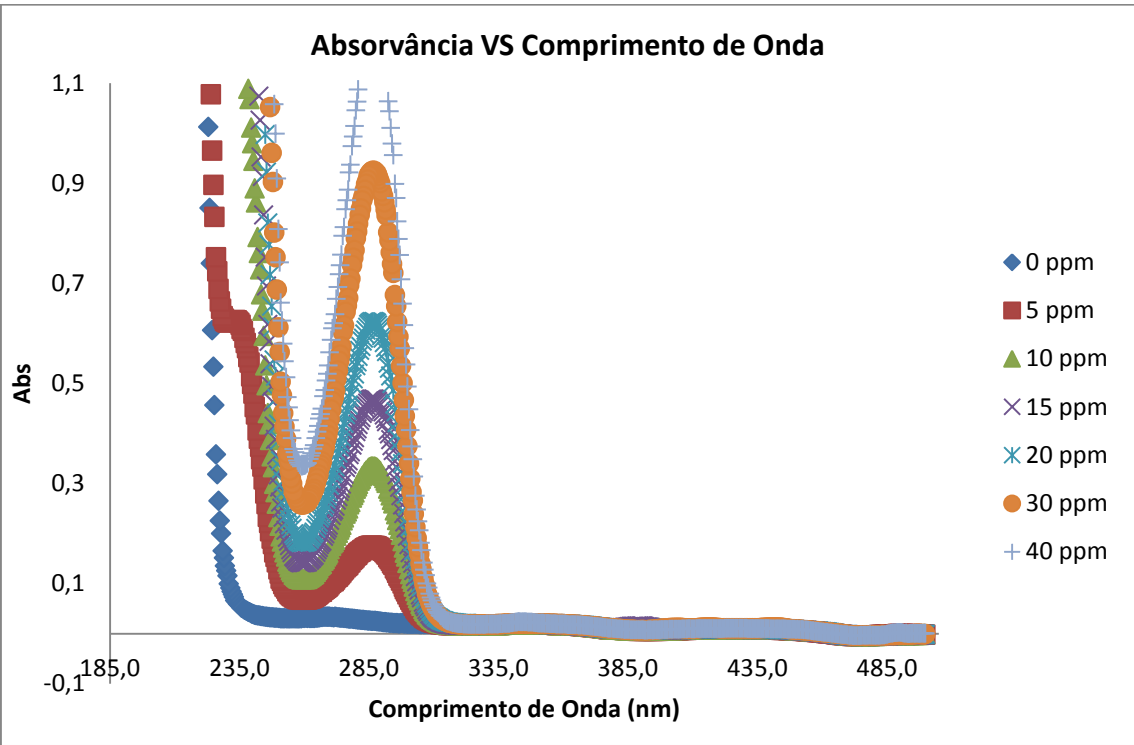


Figura 7.22: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de HQ em NaOH

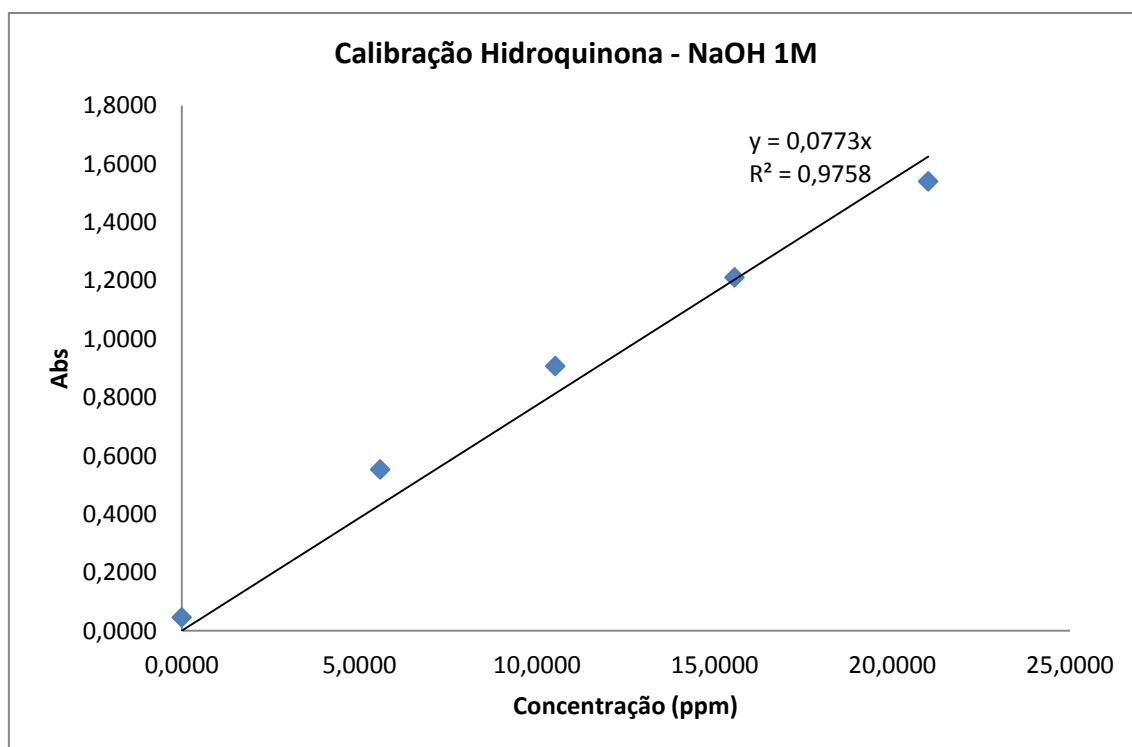


Figura 7.23: Recta de calibração para fenol em NaOH 1M

7.5.2.3. Calibração de Benzoquinona

Solução Mãe:

Tabela 7.18: Solução Mãe de BQ em NaOH

Solução Mãe		
massa BQ	10,40	mg
massa NaOH	103,95	ml
Concentração	100,05	ppm

Tabela 7.19: Padrões de BQ em NaOH

Concentração	0 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	30 ppm	50 ppm
Wavelength (nm): 314,51	0,0204	0,3870	0,6911	0,9668	1,2304	1,6615	2,3493
m amostra (g)	0,0000	0,5204	1,0325	1,5549	2,0640	3,1323	5,0267
m NaOH (g)	0,0000	9,8374	9,2627	8,8311	8,3354	7,2202	5,2565
m total (g)	0,0000	10,3578	10,2952	10,3860	10,3994	10,3525	10,2832
Concentração (ppm)	0,0000	4,8101	9,6015	14,3331	19,0014	28,9670	46,7994

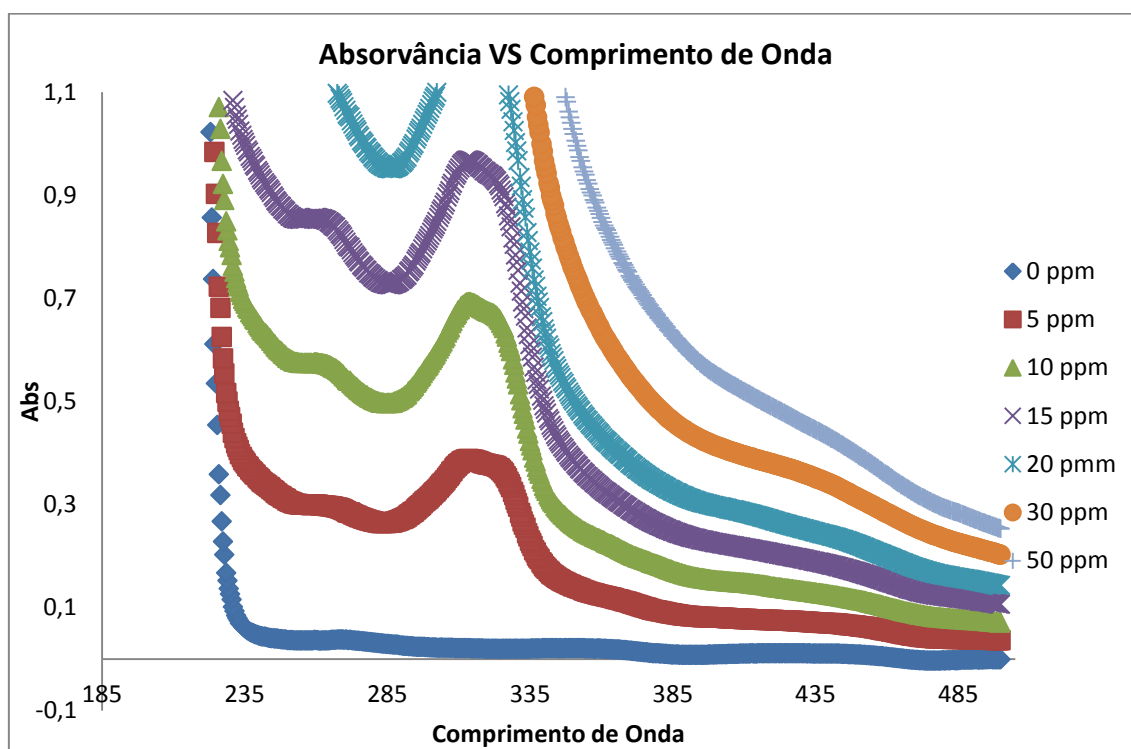


Figura 7.24: Absorvância em função do comprimento de onda para os padrões de BQ em NaOH

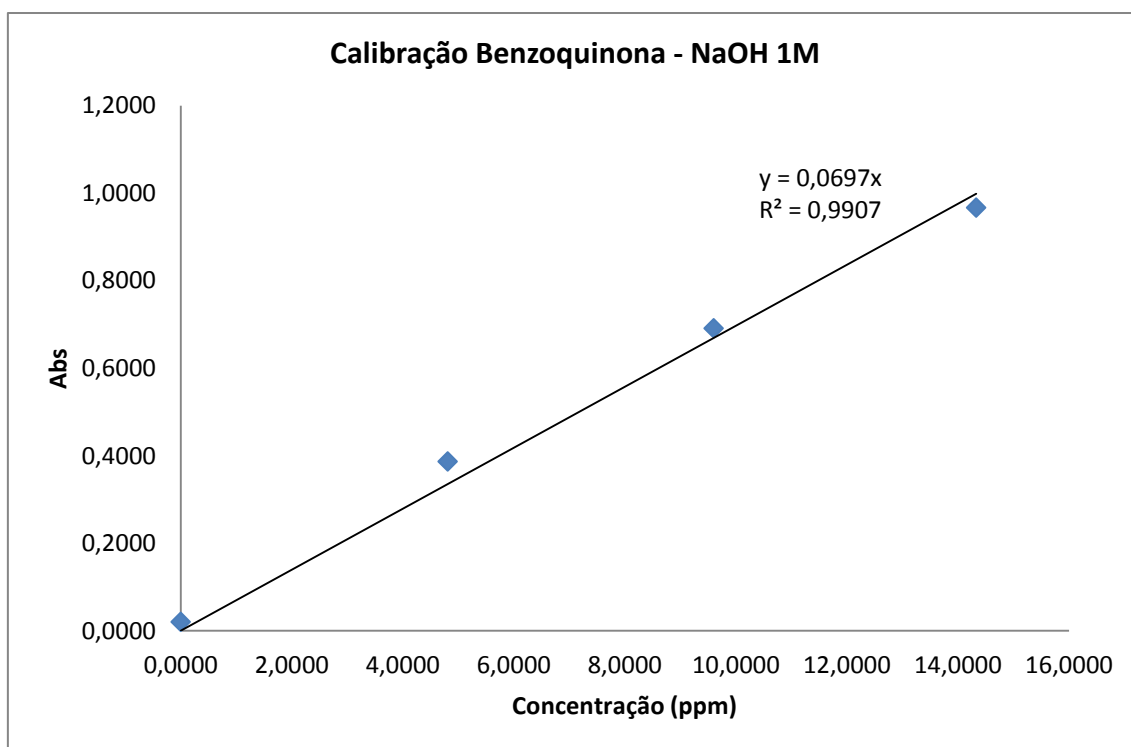


Figura 7.25: Recta de calibração para BQ em NaOH 1M

7.5.2.4. Ensaio de electroxidação sem fibras em meio básico

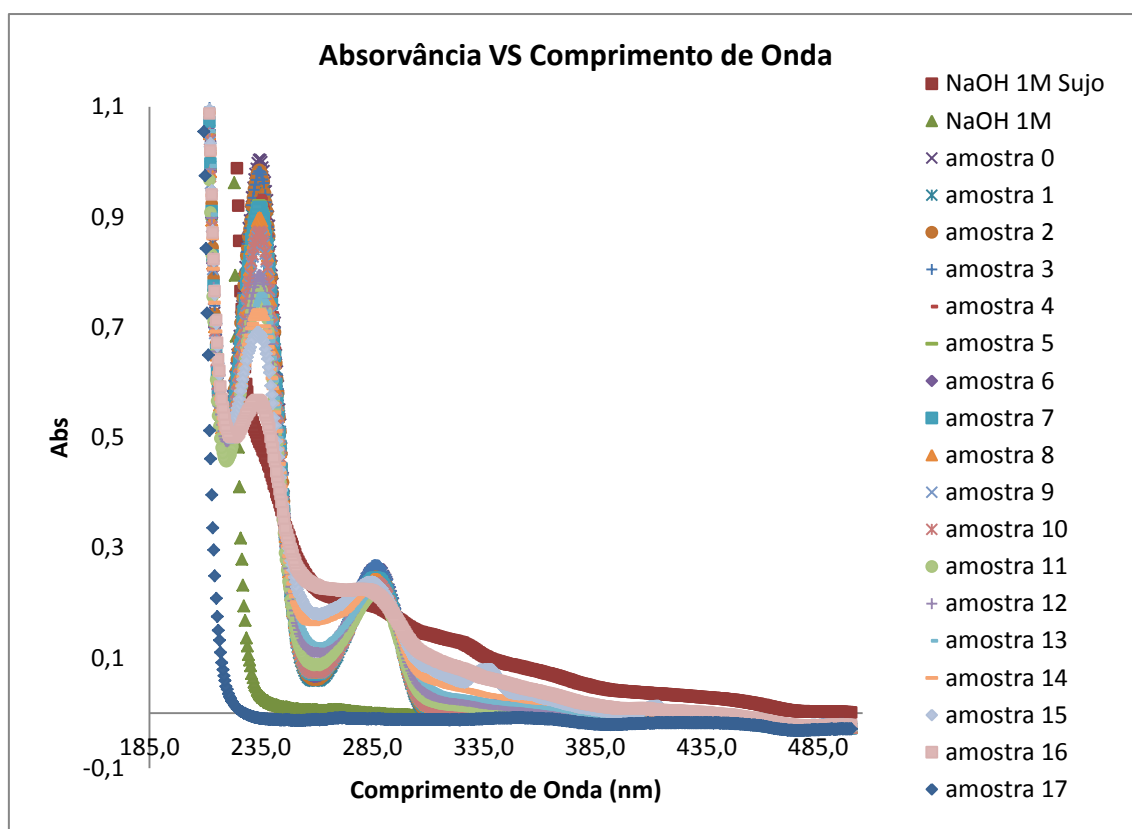


Figura 7.26: Ensaio de electroxidação sem fibras em meio básico

7.5.2.5. Ensaio de adsorção em meio básico

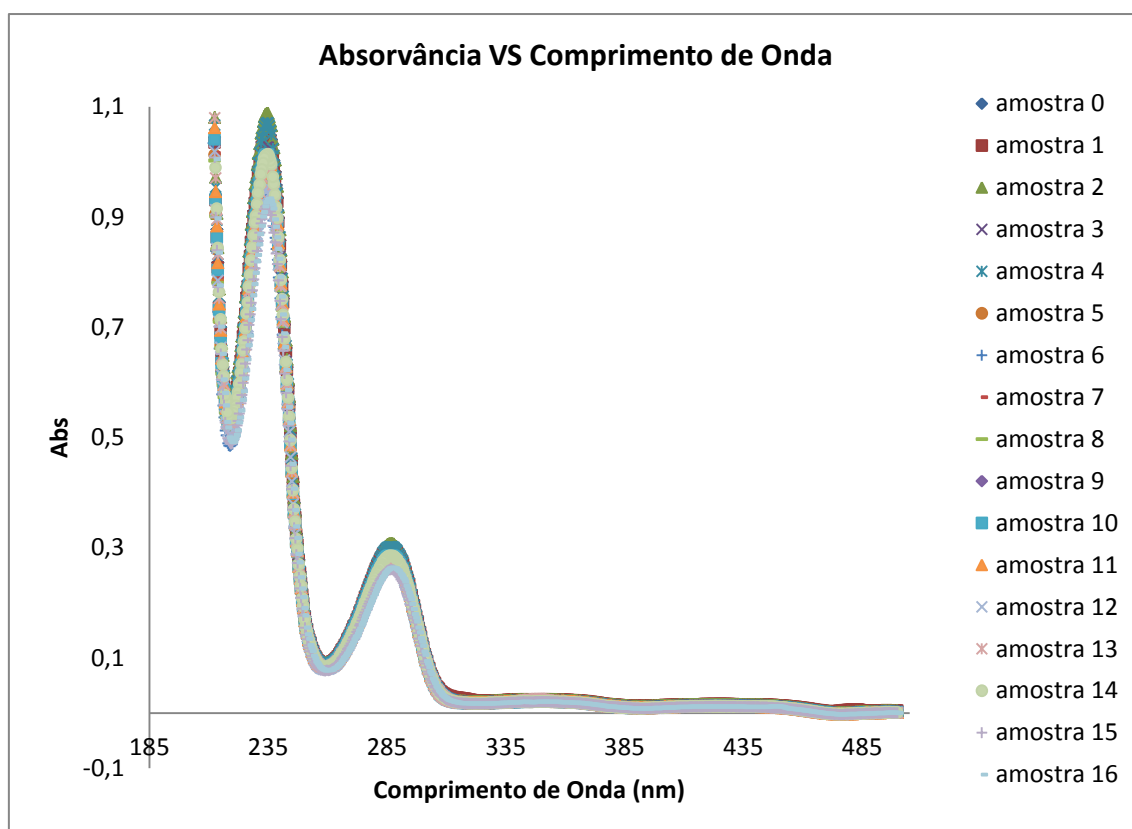


Figura 7.27: Ensaio de adsorção em meio básico

7.5.2.6. Ensaio de electroxidação com fibras em meio básico

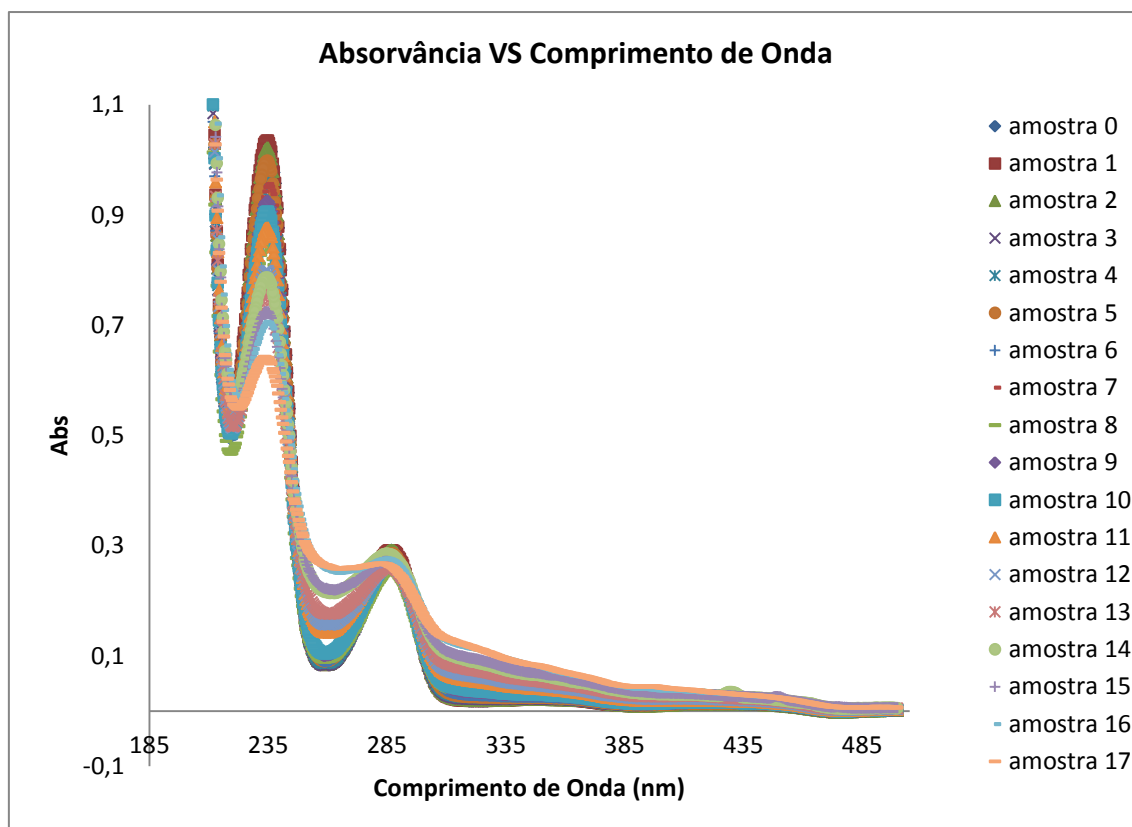


Figura 7.28: Ensaio de electroxidação com fibras em meio básico